

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 C10M 137/02, 129/76, 133/04, 145/36, 129/26, 133/16 // C10N 10:02, 10:04, 30:06, 40:30	A1	(11) 国際公開番号 WO00/53704 (43) 国際公開日 2000年9月14日(14.09.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01197 (22) 国際出願日 2000年3月1日(01.03.00) (30) 優先権データ 特願平11/58387 1999年3月5日(05.03.99) JP 特願平11/94530 1999年4月1日(01.04.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN CO., LTD.)(JP/J) 〒100-8321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 坂上 衆一(SAKANOUÉ, Shuichi)(JP/J) 武居 正彦(TAKESUE, Masahiko)(JP/J) 慈道 陽一郎(JIDO, Youichiro)(JP/J) 永川 浩(NAGAKAWA, Hiroshi)(JP/J) 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 Chiba, (JP) 高木 実(TAKAGI, Minoru)(JP/J) 富永 正一(TOMINAGA, Shoichi)(JP/J) 〒100-8321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP)	(74) 代理人 弁理士 東平正道(TOHEI, Masamichi) 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社内 Chiba, (JP) (81) 指定国 CA, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書	
(54)Title: REFRIGERATING MACHINE OIL COMPOSITIONS (54)発明の名称 冷凍機油組成物 (57) Abstract A refrigerating machine oil composition which comprises a base oil comprising a mineral oil and/or a synthetic oil and, compounded therewith, (a) a partial ester of a polyhydric alcohol with a fatty acid and (b) an acid phosphoric ester or an amine salt thereof; and a refrigerating machine oil composition which comprises a base oil comprising a mineral oil and/or a synthetic oil and, compounded therewith, (a) an acid phosphoric ester or an amine salt thereof, (b) an alkylene oxide adduct of an acetylenic glycol, (c) the potassium salt of a fatty acid, etc., (d) an organic acid, and (e) a fatty acid amide, etc. The compositions have excellent lubricating performance and produce a satisfactory friction-reducing effect in either an oily region or an extreme pressure region, especially in friction between an aluminum material and an iron material.		

本発明は、鉱油及び／又は合成油からなる基油に、(a) 多価アルコールと脂肪酸との部分エステル及び (b) 酸性リン酸エステル類又はそのアミン塩を配合した冷凍機油組成物、並びに、鉱油及び／又は合成油からなる基油に、(a) 酸性リン酸エステル類又はそのアミン塩、(b) アセチレン系グリコールのアルキレンオキサイド付加物、(c) 脂肪酸のカリウム塩等、(d) 有機酸類及び (e) 脂肪酸アミドなどを配合した冷凍機油組成物である。優れた潤滑性能を有し、特にアルミニウム材と鉄材との摩擦部分において、油性領域と極圧領域のどちらの領域においても良好な摩擦低減効果を示す。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TG	トジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサオ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

冷凍機油組成物

技術分野

本発明は、冷凍機油組成物に関し、さらに詳しくは、優れた潤滑性能を有し、特にアルミニウム材と鉄材との摩擦部分において、油性領域と極圧領域のどちらの領域においても良好な摩擦・摩耗低減効果を示すことができ、環境汚染をもたらさないR 1 3 4 a等の非塩素系フロン冷媒を用いた冷凍機の潤滑油として好適な冷凍機油組成物に関する。

背景技術

一般に、圧縮型冷凍機は少なくとも圧縮機、凝縮器、膨張機構（膨張弁など）、蒸発器、あるいは更に乾燥器から構成され、冷媒と潤滑油の混合液体がこの密閉された系内を循環する構造となっている。このような圧縮型冷凍機においては、冷媒として、従来ジクロロジフルオロメタン（R 1 2）やクロロジフルオロメタン（R 2 2）などが多く用いられ、また潤滑油としては、種々の鉱油や合成油が用いられてきた。

しかしながら、R 1 2やR 2 2は、成層圏に存在するオゾン層を破壊するなど環境汚染をもたらすおそれがあることから、最近、世界的にその規制が厳しくなりつつある。そのため、新しい冷媒としてハイドロフルオロカーボンなどの非塩素系フロン化合物が注目されるようになった。この非塩素系フロン化合物、特にR 1 3 4 aに代表されるハイドロフルオロカーボンは、オゾン層を破壊するおそれがない上、従来からの冷凍機の構造をほとんど変更することなく、R 1 2等と代替が可能であるなど、圧縮型冷凍機油として好ましいものである。

この新しい代替フロン系冷媒は、従来のフロン系冷媒とは性質を異にし、それと併用される冷凍機油としては、例えば特定の構造を有するポリアルキレングリコール、ポリエステル、ポリオールエステル、ポリカーボネート、ポリビニルエーテル、アルキルベンゼンなどを基油とし、これに各種添加剤を配合したものが有用であることが知られている。

しかし、これらの冷凍機油は、上記の冷媒雰囲気下では潤滑性能に劣り、特に空調用冷凍機用コンプレッサーのアルミニウム材と鉄材との間の摩耗を増大させ、実用上大きな問題となっている。この空調用冷凍機用コンプレッサーにはロータリータイプ、スクロールタイプ及びレシプロタイプがあり、アルミニウム材と鉄材の摩擦部分は、ロータリータイプでは軸受部、スクロールタイプではオルダムリング部、レシプロタイプではコンロッド（アルミ）／ピストンピン（鋼）部などがある。潤滑条件でみると、軸受部やオルダムリング部は、比較的面圧が低い潤滑部で潤滑油の油性効果が発揮できる領域（以下、油性領域という。）であり、コンロッド／ピストンピン部は、比較的面圧が高く潤滑油の極圧性能が要求される領域（以下、極圧領域という。）である。したがって、冷凍機油としては、どのタイプのコンプレッサーにも対応できる仕様が望まれるため、油性領域と極圧領域のどちらの領域においても良好な摩擦・摩耗低減効果を示す添加剤の開発が望まれている。

従来から冷凍機油に用いられる潤滑性向上剤としては、トリクレジルホスフェート（以下、TCPという）、トリフェニルホスフェート（以下、TPPという）などの正リン酸エステルが一般的であった。しかし、これらの添加剤は摩擦部分の材料が鉄材と鉄材との組合せに対しては効果があるが、鉄材とアルミニウム材の組み合わせに対しては極圧領域において摩擦を低減させる効果はないため、それに代わる極圧剤が必要となる。

また、潤滑性向上剤として、ソルビタンモノオレートが提案されているが、油性領域において摩擦を低減させる効果はあるものの、体積抵抗が小さいという欠点があった。

本発明は、上記観点からなされたもので、優れた潤滑性能を有し、特にアルミニウム材と鉄材との摩擦部分において、油性領域と極圧領域のどちらの領域においても良好な摩擦低減効果を示すことができ、環境汚染をもたらさないR 1 3 4 a等の非塩素系フロン冷媒を用いた冷凍機の潤滑油として好適な冷凍機油組成物を提供することを目的とするものである。

発明の開示

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の添加剤を用いることにより、本発明の目的を効果的に達成しうることを見出し、本発明を完成させるに至ったものである。

本発明は、以下に述べる第一発明及び第二発明からなるものである。
第一発明の要旨は下記の通りである。

(1) 鉱油及び／又は合成油からなる基油に、組成物全量基準で、(a) 多価アルコールと脂肪酸との部分エステルを0.01～5重量%、及び

(b) 酸性リン酸エステル類又はそのアミン塩を0.001～1重量%配合することを特徴とする冷凍機油組成物。

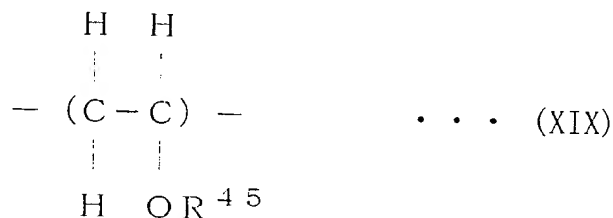
(2) (a) 成分が、3もしくは4価の多価アルコールと炭素数12～24の脂肪酸との部分エステルである上記(1)記載の冷凍機油組成物。

(3) 基油が、含酸素系合成油である上記(1)又は(2)に記載の冷凍機油組成物。

(4) 含酸素系合成油が、ポリビニルエーテル、ポリオールエステル及びポリアルキレングリコールから選ばれる少なくとも一種である上記

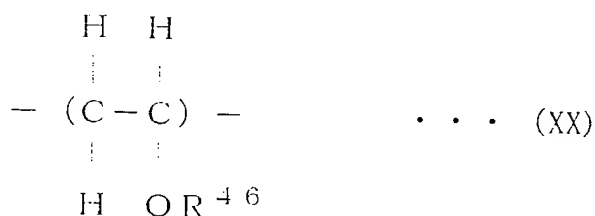
(3) 記載の冷凍機油組成物。

(5) ポリビニルエーテルが、下記一般式 (XIX)



(式中、 R^{45} は炭素数1～3の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。)

で表される構成単位 (A) と下記一般式 (XX)



(式中、 R^{46} は炭素数3～20の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。)

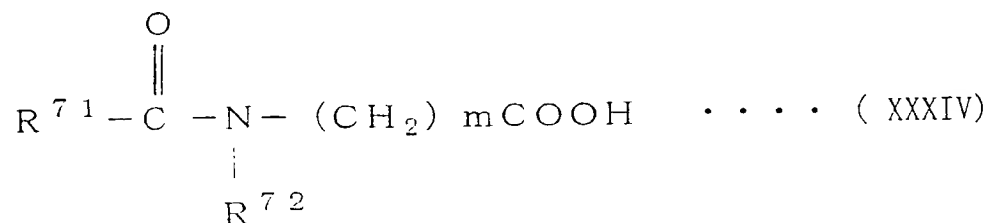
で表される構成単位 (B) とを有するポリビニルエーテル共重合体 [ただし、構成単位 (A) の R^{45} と構成単位 (B) の R^{46} は同一ではない。] である上記 (4) 記載の冷凍機油組成物。

(6) 構成単位 (A) において、 R^{45} がエチル基であり、構成単位 (B) において、 R^{46} がイソブチル基である上記 (5) 記載の冷凍機油組成物。

また、第二発明の要旨は下記の通りである。

(1) 鉱油及び／又は合成油からなる基油に、(a) 酸性リン酸エステル類又はそのアミン塩、(b) アセチレン系グリコールのアルキレンオ

キサイド付加物、(c) 脂肪酸のカリウム塩又はナトリウム塩、(d)
下記一般式 (XXXIV)



(式中、 R^{71} は炭素数6～30のアルキル基又は炭素数6～30のアルケニル基、 R^{72} は炭素数1～4のアルキル基、 m は1～4の整数を示す。)

で表される有機酸類及び(e) 脂肪酸アミドからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を配合してなる冷凍機油組成物。

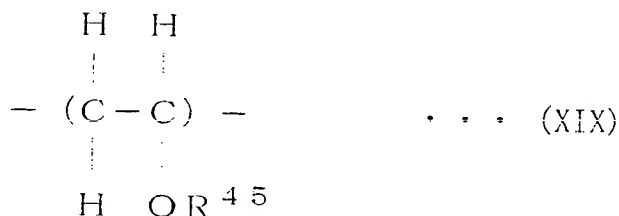
(2) (a) 成分の配合量が、組成物全量基準で、0.001～1重量%である上記1記載の冷凍機油組成物。

(3) (b) 成分、(c) 成分、(d) 成分又は(e) 成分の配合量が、それぞれ、組成物全量基準で、0.01～5重量%である上記1又は2に記載の冷凍機油組成物。

(4) 基油が、含酸素系合成油である上記1～3のいずれかに記載の冷凍機油組成物。

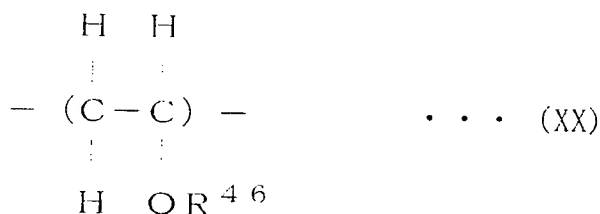
(5) 含酸素系合成油が、ポリビニルエーテル、ポリオールエステル及びポリアルキレングリコールから選ばれる少なくとも一種である上記4記載の冷凍機油組成物。

(6) ポリビニルエーテルが、下記一般式 (XX)



(式中、 R^{45} は炭素数1～3の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。)

で表される構成単位(A)と下記一般式(XX)



(式中、 R^{46} は炭素数3～20の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。)

で表される構成単位(B)とを有するポリビニルエーテル共重合体〔ただし、構成単位(A)の R^{45} と構成単位(B)の R^{46} は同一ではない。〕である上記5記載の冷凍機油組成物。

(7) 構成単位(A)において、 R^{45} がエチル基であり、構成単位(B)において、 R^{46} がイソブチル基である上記6記載の冷凍機油組成物。

発明を実施するための最良の形態

以下に、第一発明及び第二発明の実施の形態につき説明する。

[第一発明]

以下、この項において、第一発明について、単に「本発明」とよぶこ

とがある。

本発明の冷凍機油組成物においては、基油として鉱油及び／又は合成油が用いられる。この鉱油や合成油については、一般に冷凍機油の基油として用いられているものであればよく、特に制限はないが、 40°C における動粘度が $2 \sim 500 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、特に $5 \sim 200 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、とりわけ $10 \sim 100 \text{ mm}^2/\text{s}$ の範囲にあるものが好適である。また、この基油の低温流動性の指標である流動点については -10°C 以下であるのが望ましい。

このような鉱油、合成油は各種のものがあり、用途などに応じて適宜選定すればよい。鉱油としては、例えばパラフィン系鉱油、ナフテン系鉱油、中間基系鉱油などが挙げられ、一方合成油としては、含酸素系合成油及び炭化水素系合成油などが挙げられる。

合成油の中で、含酸素系合成油としては、分子中にエーテル基、ケトン基、エステル基、カーボネート基、ヒドロキシル基などを含有する合成油、さらにはこれらの基とともにヘテロ原子（S、P、F、Cl、Si、Nなど）を含有する合成油が挙げられ、具体的には、①ポリビニルエーテル、②ポリオールエステル、③ポリアルキレングリコール、④ポリエステル、⑤カーボネート誘導体、⑥ポリエーテルケトン、⑦フッ素化油などである。

上記含酸素系合成油については、最後に詳細に説明する。

炭化水素系合成油としては、例えばポリ- α -オレフィンなどのオレフィン系重合体、アルキルベンゼン、アルキルナフタレンなどを挙げることができる。

本発明の冷凍機油組成物においては、基油として前記鉱油を一種用いても二種以上を組み合わせて用いてもよく、また前記合成油を一種用いても二種以上を組み合わせて用いてもよく、あるいは鉱油一種以上と合

成油一種以上を組み合わせ用いてもよい。合成油が鉱油よりも好ましいが、特に含酸素系合成油がR-134aなどのフロン冷媒との相溶性がよく、かつ潤滑性能に優れ好適である。中でも、ポリビニルエーテル、ポリオールエステル、ポリアルキレングリコールが好適である。

次に、基油に配合される(a)及び(b)成分について説明する。

(a) 成分

本発明の冷凍機油組成物を構成する(a)成分は多価アルコールと脂肪酸との部分エステルであり、摩擦の低減効果、体積抵抗率の点で、3もしくは4価の多価アルコールと炭素数12～24の脂肪酸の部分エステルが好ましい。

3もしくは4価の多価アルコールとしては、具体的には、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトールを挙げることができ、中でもグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンが好ましく、特にグリセリンが好ましい。

炭素数12～24の脂肪酸としては、直鎖状、分岐鎖状でもよく、また飽和、不飽和でもよい。直鎖状の飽和脂肪酸として、具体的には、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ヘンタデシル酸、バルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、ノナデシル酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸などを挙げることができる。直鎖状の不飽和脂肪酸として、具体的には、リンデル酸、5-ラウロレイン酸、ツズ酸、ミリストレイン酸、ゾーマリン酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、エライジン酸、コドイン酸、エルカ酸、セラコレイン酸などを挙げることができる。

分岐鎖状の飽和脂肪酸として、具体的には、各種メチルウンデカン酸、各種プロピルノナン酸、各種メチルドデカン酸、各種プロピルデカン酸、

各種メチルトリデカン酸、各種メチルテトラデカン酸、各種メチルペンタデカン酸、各種エチルテトラデカン酸、各種メチルヘキサデカン酸、各種プロピルテトラデカン酸、各種エチルヘキサデカン酸、各種メチルヘプタデカン酸、各種ブチルテトラデカン酸、各種メチルオクタデカン酸、各種エチルオクタデカン酸、各種メチルノナデカン酸、各種エチルオクタデカン酸、各種メチルエイコ酸酸、各種プロピルオクタデカン酸、各種ブチルオクタデカン酸、各種メチルドコサン酸、各種ベンチルオクタデカン酸、各種メチルトリコサン酸、各種エチルドコサン酸、各種プロピルヘキサエイコサン酸、各種ヘキシルオクタデカン酸；4，4-ジメチルデカン酸；2-エチル-3-メチルノナン酸；2，2-ジメチル-4-エチルオクタン酸；2-プロピル-3-メチルノナン酸；2，3-ジメチルドデカン酸；2-ブチル-3-メチルノナン酸；3，7，11-トリメチルドデカン酸；4，4-ジメチルテトラデカン酸；2-ブチル-2-ベンチルヘプタン酸；2，3-ジメチルテトラデカン酸；4，8，12-トリメチルトリデカン酸；14，14-ジメチルヘンタデカン酸；3-メチル-2-ヘプチルノナン酸；2，2-ジベンチルヘプタン酸；2，2-ジメチルヘキサデカン酸；2-オクチル-3-メチルノナン酸；2，3-ジメチルヘプタデカン酸；2，4-ジメチルオクタデカン酸；2-ブチル-2-ヘプチルノナン酸；20，20-ジメチルヘンエイコ酸などを挙げることができる。

分岐鎖状の不飽和脂肪酸として、5-メチル-2-ウンデセン酸，2-メチル-2-ドデセン酸，5-メチル-2-トリデセン酸，2-メチル-9-オクタデセン酸，2-エチル-9-オクタデセン酸，2-プロピル-9-オクタデセン酸，2-メチル-2-エイコセン酸などを挙げることができる。以上の炭素数12～24の脂肪酸の中で、ステアリン酸，オレイン酸，16-メチルヘプタデカン酸（イソステアリン酸）な

どが好ましい。

部分エステルとしては、モノカルボン酸エステル、ジカルボン酸エステルまたはその混合物が好ましい。

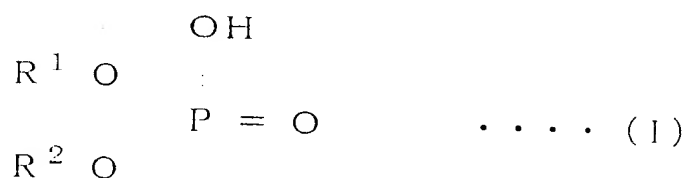
多価アルコールの脂肪酸の部分エステルとして、具体的に、グリセリンモノオレート、グリセリンジオレート、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリンモノイソステアレート、グリセリンジモノイソステアレートなどを好適なものとして挙げることができる。

上記の (a) 成分は、一種又は二種以上を組み合わせ使用してもよい。

(a) 成分の配合量は、組成物全量基準で 0.01～5 重量%である。この配合量が少なすぎると、本発明の目的が十分に発揮されず、多すぎると、その量の割には効果の向上がみられず、また基油に対する溶解性が低下する。好ましい配合量は 0.1～2 重量%の範囲である。

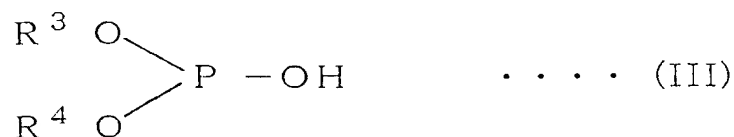
(b) 成分

次に、本発明の金属加工用潤滑油組成物を構成する (b) 成分の酸性リン酸エステル類としては、下記一般式 (I) 又は (II)



(式中、 R^1 及び R^2 は炭素数 4 ～ 30 のアルキル基、アルケニル基、アルキルアリール基及びアリールアルキル基を示し、同一でも異なっているもよい。)

で表される正リン酸エステルと下記一般式 (III)



(式中、 R^3 及び R^4 は炭素数 4 ～ 30 のアルキル基、アルケニル基、アルキルアリール基及びアリールアルキル基を示し、同一でも異なっているもよい。)

で表される亜リン酸エステルがある。

正リン酸エステルは上記一般式 (I) のジエステルと一般式 (II) のモノエステルの混合物である。具体的には、例えば、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、オレイルアシッドホスフェート、テトラコシルアシッドホスフェート、イソデシルアシッドホスフェート、ラウリルアシッドホスフェート、トリデシルアシッドホスフェート、ステアリルアシッドホスフェート、イソステアリルアシッドホスフェート、オレイルアシッドホスフェートなどを挙げるができる。

亜リン酸エステルとしては、具体的には例えばジブチルヒドロゲンホスファイト、ジラウリルヒドロゲンホスファイト、ジオレイルヒドロゲンホスファイト、ジステアリルヒドロゲンホスファイト、ジフェニルヒドロゲンホスファイトなどを挙げるができる。

以上の酸性リン酸エステル類の中で、例えば2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、ステアリルアシッドホスフェート、オレイルアシッド

ドホスフェートなどを挙げるができる。

さらに、これらとアミン塩を形成するアミン類としては、例えば下記一般式 (IV)



(式中、Rは炭素数3～30のアルキル基もしくはアルケニル基、炭素数6～30のアリール基もしくはアリールアルキル基又は炭素数2～30のヒドロキシアルキル基を示し、nは1, 2又は3を示す。また、Rが複数ある場合、複数のRは同一でも異なってもよい。)

で表されるモノ置換アミン、ジ置換アミン又はトリ置換アミンが挙げられる。上記一般式 (IV) におけるRのうちの炭素数3～30のアルキル基もしくはアルケニル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。

ここで、モノ置換アミンの例としては、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ステアシルアミン、オレイルアミン、ベンジルアミン、モノエタノールアミン、モノプロパノールアミンなどを挙げることができ、ジ置換アミンの例としては、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ジラウリルアミン、ジステアシルアミン、ジオレイルアミン、ジベンジルアミン、ステアシル・モノエタノールアミン、デシル・モノエタノールアミン、ヘキシル・モノプロパノールアミン、ベンジル・モノエタノールアミン、フェニル・モノエタノールアミン、トリル・モノプロパノールなどを挙げるができる。また、トリ置換アミンの例としては、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリオクチルアミン、トリラウリルアミン、トリステアシルアミン、トリオレイルアミン、トリベンジルアミン、ジオレイル・モノエ

タノールアミン、ジラウリル・モノプロパノールアミン、ジオクチル・モノエタノールアミン、ジヘキシル・モノプロパノールアミン、ジブチル・モノプロパノールアミン、オレイル・ジエタノールアミン、ステアリル・ジプロパノールアミン、ラウリル・ジエタノールアミン、オクチル・ジプロパノールアミン、ブチル・ジエタノールアミン、ベンジル・ジエタノールアミン、フェニル・ジエタノールアミン、トリル・ジプロパノールアミン、キシリル・ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミンなどを挙げることができる。

上記の(b)成分は、一種又は二種以上を組み合わせ使用してもよい。

(b)成分の配合量は、組成物全量基準で0.001～1重量%である。この配合量が少なすぎると、本発明の目的が十分に発揮されず、多すぎると、その量の割には効果の向上がみられず、また基油に対する溶解性が低下する。好ましい配合量は0.003～0.05重量%の範囲である。

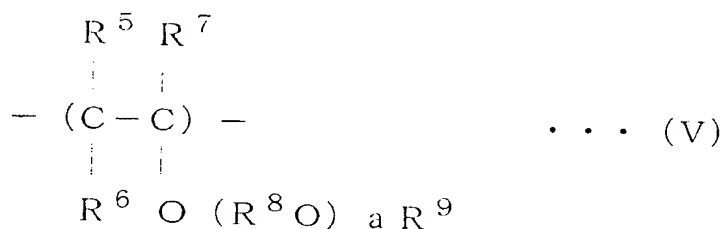
本発明の冷凍機油組成物には、必要に応じ公知の各種添加剤、例えばトリクレジホスフェートなどの極圧剤；フェノール系、アミン系の酸化防止剤；さらにはフェニルグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキシド、エポキシ化大豆油などのエポキシ化合物などの酸捕捉剤；ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体などの銅不活性化剤；シリコーン油、フッ化シリコーン油などの消泡剤などを適宜配合することができる。

本発明の冷凍機油組成物が適用される冷凍機に用いられる冷媒としては、ハイドロフルオロカーボン系、フルオロカーボン系、ハイドロカーボン系、エーテル系、二酸化炭素系又はアンモニア系冷媒が用いられるが、これらの中でハイドロフルオロカーボン系冷媒が好ましい。このハ

イドロフルオロカーボン系冷媒としては、例えば1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (R 1 3 4 a), ジフルオロメタン (R 3 2), ペンタフルオロエタン (R 1 2 5) 及び1, 1, 1-トリフルオロエタン (R 1 4 3 a) が好ましく、これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのハイドロフルオロカーボンは、オゾン層を破壊するおそれがなく、圧縮冷凍機用冷媒として好ましいものである。また、混合冷媒の例としては、R 3 2 と R 1 2 5 と R 1 3 4 a との重量比 2 3 : 2 5 : 5 2 の混合物 (以下、R 4 0 7 C と称する。), 重量比 2 5 : 1 5 : 6 0 の混合物, R 3 2 と R 1 2 5 との重量比 5 0 : 5 0 の混合物 (以下、R 4 1 0 A と称する。), R 3 2 と R 1 2 5 との重量比 4 5 : 5 5 の混合物 (以下、R 4 1 0 B と称する。), R 1 2 5 と R 1 4 3 a と R 1 3 4 a との重量比 4 4 : 5 2 : 4 の混合物 (以下、R 4 0 4 A と称する。), R 1 2 5 と R 1 4 3 a との重量比 5 0 : 5 0 の混合物 (以下、R 5 0 7 と称する。) などを挙げることができる。

最後に、基油として使用する含酸素系合成油について詳述する。

前記①のポリビニルエーテルとしては、例えば一般式 (V)

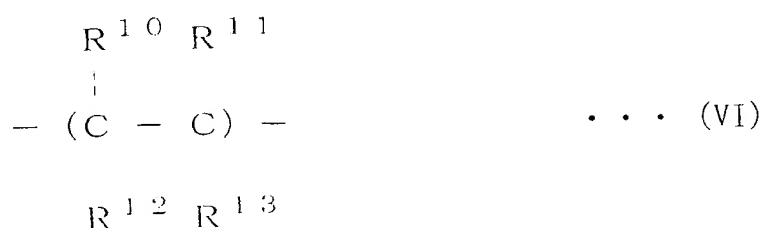


(式中、R⁵~R⁷はそれぞれ水素原子又は炭素数1~8の炭化水素基を示し、それらはたがいにより異なってもよく、R⁸は炭素数1~10の二価の炭化水素基又は炭素数2~20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基、R⁹は炭素数1~20の炭化水素基、aはその平均

値が 0 ～ 10 の数を示し、 $R^5 \sim R^9$ は構成単位毎に同一でもそれぞれ異なってもよく、また R^8 O が複数ある場合には、複数の R^8 O は同一でも異なってもよい。）

で表される構成単位を有するポリビニルエーテル系化合物 (1) を挙げることができる。

また、上記一般式 (V) で表される構成単位と、下記一般式 (VI)



(式中、 $R^{10} \sim R^{13}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を示し、それらはたがいに関しても異なってもよく、また $R^{10} \sim R^{13}$ は構成単位毎に関してもそれぞれ異なってもよい。)

で表される構成単位とを有するブロック又はランダム共重合体からなるポリビニルエーテル化合物 (2) も使用することができる。また、上記ポリビニルエーテル系化合物 (1) とポリビニルエーテル系化合物 (2) との混合物からなるポリビニルエーテル系化合物 (3) も使用することができる。

前記一般式 (V) における $R^5 \sim R^7$ はそれぞれ水素原子又は炭素数 1 ～ 8、好ましくは 1 ～ 4 の炭化水素基を示す。ここで炭化水素基とは、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種ジメチル

シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基のアリール基、ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基のアリールアルキル基を挙げることができる。なお、これらの $R^5 \sim R^7$ としては、特に水素原子が好ましい。

一方、前記一般式(V)中の R^8 は、炭素数1~10、好ましくは2~10の二価の炭化水素基又は炭素数2~20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基を示すが、ここで炭素数1~10の二価の炭化水素基とは、具体的にはメチレン基；エチレン基；フェニルエチレン基；1, 2-プロピレン基；2-フェニル-1, 2-プロピレン基；1, 3-プロピレン基；各種ブチレン基；各種ペンチレン基；各種ヘキシレン基；各種ヘプチレン基；各種オクチレン基；各種ノニレン基；各種デシレン基の二価の脂肪族基、シクロヘキサン；メチルシクロヘキサン；エチルシクロヘキサン；ジメチルシクロヘキサン；プロピルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素に2個の結合部位を有する脂環式基、各種フェニレン基；各種メチルフェニレン基；各種エチルフェニレン基；各種ジメチルフェニレン基；各種ナフチレン基などの二価の芳香族炭化水素基、トルエン；キシレン；エチルベンゼンなどのアルキル芳香族炭化水素のアルキル基部分と芳香族部分にそれぞれ一価の結合部位を有するアルキル芳香族基、キシレン；ジエチルベンゼンなどのポリアルキル芳香族炭化水素のアルキル基部分に結合部位を有するアルキル芳香族基などを挙げることができる。これらの中で炭化数2~4の脂肪族基が特に好ましい。

また、炭素数2~20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基の具体例としては、メトキシメチレン基；メトキシエチレン基；メトキシメチルエチレン基；1, 1-ビスメトキシメチルエチレン基；1, 2-ビスメトキシメチルエチレン基；エトキシメチルエチレン基；(2-メト

キシエトキシ) メチルエチレン基; (1-メチル-2-メトキシ) メチルエチレン基などを好適に挙げることができる。なお、前記一般式(V)におけるaは R^8O の繰り返し数を示し、その平均値が0~10、好ましくは0~5の範囲の数である。 R^8O が複数ある場合には、複数の R^8O は同一でも異なってもよい。

さらに、前記一般式(V)における R^9 は炭素数1~20、好ましくは1~10の炭化水素基を示すが、この炭化水素基とは、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種プロピルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基、各種プロピルフェニル基、各種トリメチルフェニル基、各種ブチルフェニル基、各種ナフチル基などのアリール基、ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基、各種フェニルプロピル基、各種フェニルブチル基のアリールアルキル基などを挙げることができる。

このポリビニルエーテル系化合物(1)は、前記一般式(V)で表される構成単位を有するものであるが、その繰り返し数(重合度)は、所望する動粘度に応じ適宜選択すればよい。また、該ポリビニルエーテル系化合物は、その炭素/酸素モル比が3.5~7.0の範囲にあるものが好ましい。該モル比が3.5未満では、吸湿性が高くなる場合があり、また7.0を超えると、冷媒との相溶性が低下する場合がある。

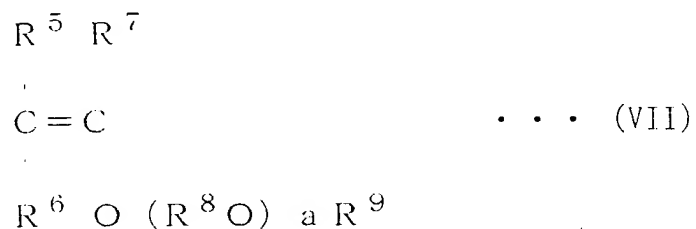
また、ポリビニルエーテル系化合物(2)は、前記一般式(V)で表

される構成単位と前記一般式 (VI) で表される構成単位とを有するブロック又はランダム共重合体からなるものであって、該一般式 (VI) において、 $R^{10} \sim R^{13}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。ここで、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基としては、前記一般式 (V) における R^9 の説明において例示したものと同一ものを挙げるができる。なお、 $R^{10} \sim R^{13}$ は構成単位毎に同一でもそれぞれ異なってもよい。

前記一般式 (V) で表される構成単位と前記一般式 (VI) で表される構成単位とを有するブロックまたはランダム共重合体からなるポリビニルエーテル系化合物 (2) の重合度は、所望する動粘度に応じて適宜選択すればよい。また、このポリビニルエーテル系化合物は、その炭素／酸素モル比が 3.5 ～ 7.0 の範囲にあるものが好ましい。該モル比が 3.5 未満では、吸湿性が高くなる場合があり、また 7.0 を超えると、冷媒との相溶性が低下する場合がある。

さらに、ポリビニルエーテル化合物 (3) は、前記ポリビニルエーテル系化合物 (1) と前記ポリビニルエーテル系化合物 (2) との混合物からなるものであるが、その混合割合については特に制限はない。

本発明に用いられるポリビニルエーテル系化合物 (1) 及び (2) は、それぞれ対応するビニルエーテル系モノマーの重合、及び対応するオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーと、対応するビニルエーテル系モノマーとの共重合により製造することができる。ここで用いることができるビニルエーテル系モノマーは、下記一般式 (VII)



(式中、 $R^5 \sim R^9$ 及び a は、前記と同じである。)

で表されるものである。このビニルエーテル系モノマーとしては、上記ポリビニルエーテル系化合物(1)，(2)に対応する各種のものがあるが、例えばビニルメチルエーテル；ビニルエチルエーテル；ビニル-*n*-プロピルエーテル；ビニル-イソプロピルエーテル；ビニル-*n*-ブチルエーテル；ビニル-イソブチルエーテル；ビニル-*sec*-ブチルエーテル；ビニル-*tert*-ブチルエーテル；ビニル-*n*-ペンチルエーテル；ビニル-*n*-ヘキシルエーテル；ビニル-2-メトキシエチルエーテル；ビニル-2-エトキシエチルエーテル；ビニル-2-メトキシ-1-メチルエチルエーテル；ビニル-2-メトキシ-2-メチルエーテル；ビニル-3，6-ジオキサヘプチルエーテル；ビニル-3，6，9-トリオキサデシルエーテル；ビニル-1，4-ジメチル-3，6-ジオキサヘプチルエーテル；ビニル-1，4，7-トリメチル-3，6，9-トリオキサデシルエーテル；ビニル-2，6-ジオキサ-4-ヘプチルエーテル；ビニル-2，6，9-トリオキサ-4-デシルエーテル；1-メトキシプロペン；1-エトキシプロペン；1-*n*-プロボキシプロペン；1-イソプロボキシプロペン；1-*n*-ブトキシプロペン；1-イソブトキシプロペン；1-*sec*-ブトキシプロペン；1-*tert*-ブトキシプロペン；2-メトキシプロペン；2-エトキシプロペン；2-*n*-プロボキシプロペン；2-イソプロボキシプロペン；

2-n-ブトキシプロペン；2-イソブトキシプロペン；2-sec-ブトキシプロペン；2-tert-ブトキシプロペン；1-メトキシ-1-ブテン；1-エトキシ-1-ブテン；1-n-プロポキシ-1-ブテン；1-イソプロポキシ-1-ブテン；1-n-ブトキシ-1-ブテン；1-イソブトキシ-1-ブテン；1-sec-ブトキシ-1-ブテン；1-tert-ブトキシ-1-ブテン；2-メトキシ-1-ブテン；2-エトキシ-1-ブテン；2-n-プロポキシ-1-ブテン；2-イソプロポキシ-1-ブテン；2-n-ブトキシ-1-ブテン；2-イソブトキシ-1-ブテン；2-sec-ブトキシ-1-ブテン；2-tert-ブトキシ-1-ブテン；2-メトキシ-2-ブテン；2-エトキシ-2-ブテン；2-n-プロポキシ-2-ブテン；2-イソプロポキシ-2-ブテン；2-n-ブトキシ-2-ブテン；2-イソブトキシ-2-ブテン；2-sec-ブトキシ-2-ブテン；2-tert-ブトキシ-2-ブテンなどを挙げることができる。

これらのビニルエーテル系モノマーは公知の方法により製造することができる。

また、オレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーは、下記一般式 (VIII)

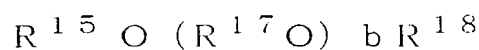


(式中、 $R^{10} \sim R^{13}$ は前記と同じである。)

で表されるものであり、該モノマーとしては、例えばエチレン、プロ

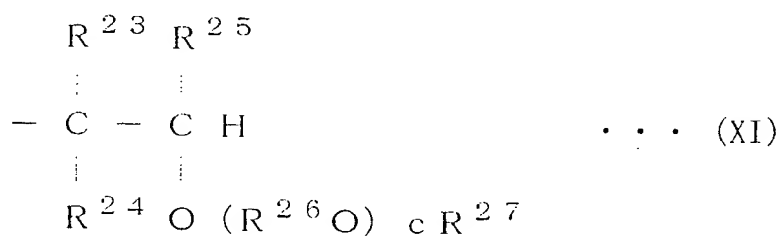
ビレン、各種ブテン、各種ヘンテン、各種ヘキセン、各種ヘプテン、各種オクテン、ジイソブチレン、トリイソブチレン、スチレン、各種アルキル置換スチレンなどを挙げる事ができる。

本発明に用いられるポリビニルエーテル系化合物としては、次の末端構造を有するもの、すなわちその一つの末端が、一般式 (IX) 又は (X)



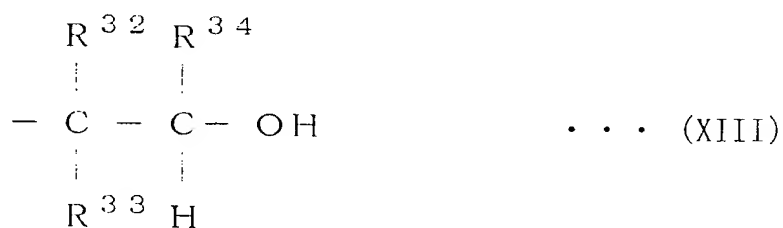
(式中、 $R^{14} \sim R^{16}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数 1 ～ 8 の炭化水素基を示し、 $R^{14} \sim R^{16}$ はたがいにより異なってもよく、 $R^{19} \sim R^{22}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を示し、 $R^{19} \sim R^{22}$ はたがいにより異なってもよい。 R^{17} は炭素数 1 ～ 10 の二価の炭化水素基又は炭素数 2 ～ 20 の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基、 R^{18} は炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、 b はその平均値が 0 ～ 10 の数を示し、 $R^{17} O$ が複数ある場合には、複数の $R^{17} O$ は同一でも異なってもよい。)

で表され、かつ残りの末端が一般式 (XI) 又は (XII)



(式中、 $R^{23} \sim R^{25}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、 $R^{23} \sim R^{25}$ はたがいにより異なってもよく、 $R^{28} \sim R^{31}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 $R^{28} \sim R^{31}$ はたがいにより異なってもよい。 R^{26} は炭素数1～10の二価の炭化水素基又は炭素数2～20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基、 R^{27} は炭素数1～20の炭化水素基、 c はその平均値が0～10の数値を示し、 $R^{26}O$ が複数ある場合には、複数の $R^{26}O$ は同一でも異なってもよい。)

で表される構造を有するもの、及びその一つの末端が、上記一般式 (IX) 又は (X) で表され、かつ残りの末端が一般式 (XIII)



(式中、 $R^{32} \sim R^{34}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。)

で表される構造を有するものが好ましい。

このようなポリビニルエーテル系化合物の中で、特に次に挙げるものが本発明の冷凍機油組成物の基油として好適である。

(1) その一つの末端が一般式 (IX) 又は (X) で表され、かつ残りの末端が一般式 (XI) 又は (XII) で表される構造を有し、一般式 (V) における $R^5 \sim R^7$ が共に水素原子、 a が0～4の数、 R^8 が炭素数2～4の二価の炭化水素基及び R^9 が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。

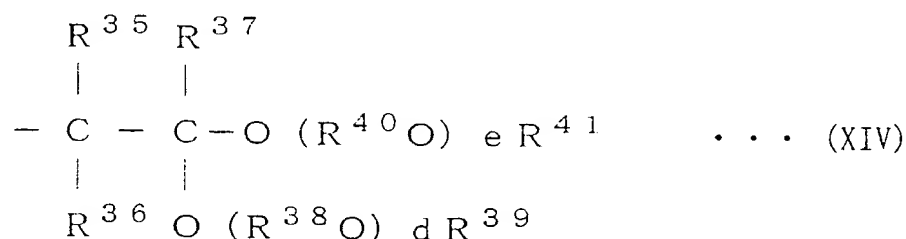
(2) 一般式 (V) で表される構成単位のみを有するものであって、その一つの末端が一般式 (IX) で表され、かつ残りの末端が一般式 (XI) で表される構造を有し、一般式 (V) における $R^5 \sim R^7$ が共に水素原子、 a が0～4の数、 R^8 が炭素数2～4の二価の炭化水素基及び R^9 が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。

(3) その一つの末端が一般式 (IX) 又は (X) で表され、かつ残りの末端が一般式 (XIII) で表される構造を有し、一般式 (V) における $R^5 \sim R^7$ が共に水素原子、 a が0～4の数、 R^8 が炭素数2～4の二価の炭化水素基及び R^9 が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。

(4) 一般式 (V) で表される構成単位のみを有するものであって、その一つの末端が一般式 (IX) で表され、かつ残りの末端が一般式 (XII) で表される構造を有し、一般式 (V) における $R^5 \sim R^7$ が共に水素原子、 a が0～4の数、 R^8 が炭素数2～4の二価の炭化水素基及び R^9 が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。

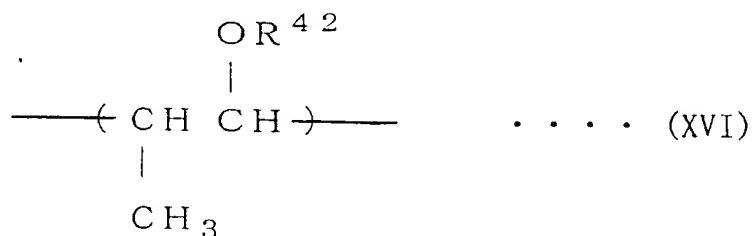
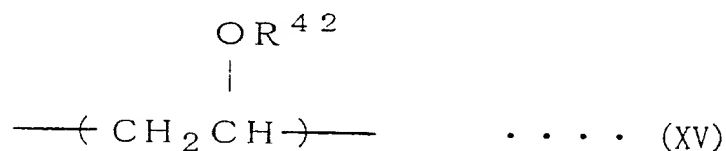
また、本発明においては、前記一般式 (V) で表される構成単位を有し、その一つの末端が一般式 (IX) で表され、かつ残りの末端が一般式

(XIV)

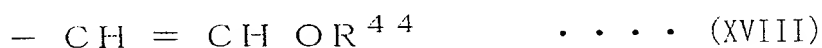
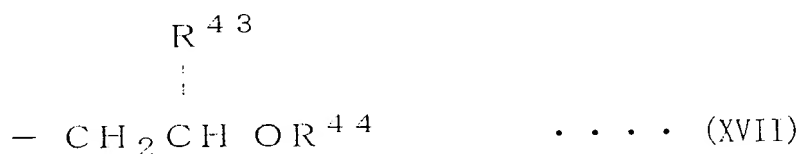


(式中、 $\text{R}^{35} \sim \text{R}^{37}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっているもよく、 R^{38} 及び R^{40} はそれぞれ炭素数2～10の二価の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっているもよく、 R^{39} 及び R^{41} はそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっているもよく、d及びeはそれぞれその平均値が0～10の数を示し、それらはたがいに同一でも異なっているもよく、また複数の $\text{R}^{38} \text{O}$ がある場合には複数の $\text{R}^{38} \text{O}$ は同一でも異なっているもよいし、複数の $\text{R}^{40} \text{O}$ がある場合には複数の $\text{R}^{40} \text{O}$ は同一でも異なっているもよい。)

で表される構造を有するポリビニルエーテル系化合物も使用することができる。さらに、本発明においては、下記一般式(XV)又は(XVI)



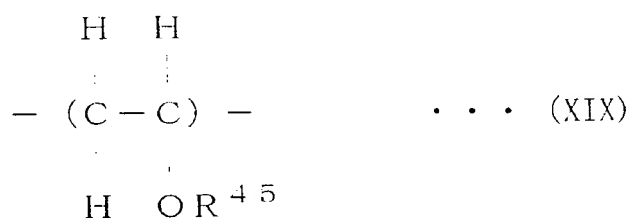
(式中、 R^{42} は炭素数1～8の炭化水素基を示す。)
 で表される構成単位からなり、かつ重量平均分子量が300～3,000 (好ましくは300～2,000) であって、片方の末端が一般式 (XVII) 又は (XVIII)



(式中、 R^{43} は炭素数1～3のアルキル基、 R^{44} は炭素数1～8の炭化水素基を示す。)

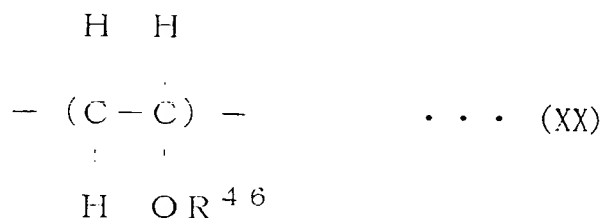
で表される構造を有するアルキルビニルエーテルの単独重合体又は共重合体からなるポリビニルエーテル系化合物も使用することができる。

また、下記一般式 (XIX)



(式中、 R^{45} は炭素数1～3の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。)

で表される構成単位 (A) と下記一般式 (XX)



(式中、 R^{46} は炭素数3～20の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。)

で表される構成単位(B)とを有するポリビニルエーテル共重合体〔但し、構成単位(A)の R^{45} 及び(B)の R^{46} は同一ではない。〕が特に好適に使用される。 R^{45} が炭素数1～3のアルキル基、 R^{46} が炭素数3～20のアルキル基の場合がより好ましく、特に R^{45} がエチル基の場合の単独重合体や R^{45} がメチル基又はエチル基、 R^{46} が炭素数3～6のアルキル基の場合の共重合体の場合が好適で、中でも R^{45} がエチル基、 R^{46} がイソブチル基の場合の共重合体が最適で、その場合構成単位(A)と構成単位(B)との割合は、モル比で95:5～50:50の範囲が好ましく、95:5～70:30の範囲がより好ましい。なお、該共重合体は、ランダム体でもブロック体でもよい。

前記のポリビニルエーテル系化合物は、前記したモノマーをラジカル重合、カチオン重合、放射線重合などによって製造することができる。例えばビニルエーテル系モノマーについては、以下に示す方法を用いて重合することにより、所望の粘度の重合物が得られる。

重合の開始には、ブレンステッド酸類、ルイス酸類又は有機金属化合物類に対して、水、アルコール類、フェノール類、アセタール類又はビニルエーテル類とカルボン酸との付加物を組み合わせたものを使用することができる。

ブレンステッド酸類としては、例えばフッ化水素酸、塩化水素酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硝酸、硫酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸などが挙げられる。ルイス酸類としては、例えば三フッ化ホウ素、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、四塩化スズ、二塩化亜鉛、塩化第二鉄などが挙げられ、これらのルイス酸類の中では、特に三フッ化ホウ素が好適である。また、有機金属化合物としては、例えばジエチル塩化アルミニウム、エチル塩化アルミニウム、ジエチル亜鉛などが挙げられる。

これらと組み合わせる水、アルコール類、フェノール類、アセタール類又はビニルエーテル類とカルボン酸との付加物は任意のものを選択することができる。ここで、アルコール類としては、例えばメタノール、エタノール、フロバノール、イソフロバノール、ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、各種ペンタノール、各種ヘキサノール、各種ヘプタノール、各種オクタノールなどの炭素数1～20の飽和脂肪族アルコール、アリルアルコールなどの炭素数3～10の不飽和脂肪族アルコールなどが挙げられる。

ビニルエーテル類とカルボン酸との付加物を使用する場合のカルボン酸としては、例えば酢酸；プロピオン酸；*n*-酪酸；イソ酪酸；*n*-吉草酸；イソ吉草酸；2-メチル酪酸；ピバル酸；*n*-カブロン酸；2，2-ジメチル酪酸；2-メチル吉草酸；3-メチル吉草酸；4-メチル吉草酸；エナント酸；2-メチルカブロン酸；カプリル酸；2-エチルカブロン酸；2-*n*-プロピル吉草酸；*n*-ノナン酸；3，5，5-トリメチルカブロン酸；カプリル酸；ウンデカン酸などが挙げられる。

また、ビニルエーテル類は重合に用いるものと同一のものであってもよいし、異なるものであってもよい。このビニルエーテル類と該カルボン酸との付加物は、両者を混合して0～100℃程度の温度で反応させ

ることにより得られ、蒸留などにより分離し、反応に用いることができるが、そのまま分離することなく反応に用いることもできる。

ポリマーの重合開始末端は、水、アルコール類、フェノール類を使用した場合は水素が結合し、アセタール類を使用した場合は水素又は使用したアセタール類から一方のアルコキシ基が脱離したものとなる。またビニルエーテル類とカルボン酸との付加物を使用した場合には、ビニルエーテル類とカルボン酸との付加物からカルボン酸部分由来のアルキルカルボニルオキシ基が脱離したものとなる。

一方、停止末端は、水、アルコール類、フェノール類、アセタール類を使用した場合には、アセタール、オレフィン又はアルデヒドとなる。またビニルエーテル類とカルボン酸との付加物の場合は、ヘミアセタールのカルボン酸エステルとなる。

このようにして得られたポリマーの末端は、公知の方法により所望の基に変換することができる。この所望の基としては、例えば飽和の炭化水素、エーテル、アルコール、ケトン、ニトリル、アミドなどの残基を挙げることができるが、飽和の炭化水素、エーテル及びアルコールの残基が好ましい。

前記一般式 (VII) で表されるビニルエーテル系モノマーの重合は、原料や開始剤の種類にもよるが、 $-80 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の間で開始することができ、通常は $-80 \sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度で行うことができる。また、重合反応は反応開始後 10 秒から 10 時間程度で終了する。

この重合反応における分子量の調節については、前記一般式 (VII) で表されるビニルエーテル系モノマーに対し、水、アルコール類、フェノール類、アセタール類及びビニルエーテル類とカルボン酸との付加物の量を多くすることで平均分子量の低いポリマーが得られる。さらに上記ブレンステッド酸類やルイス酸類の量を多くすることで平均分子量の低

いポリマーが得られる。

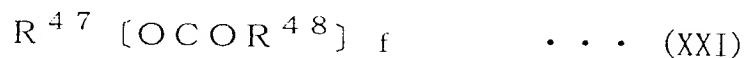
この重合反応は、通常溶媒の存在下に行われる。該溶媒については、反応原料を必要量溶解し、かつ反応に不活性なものであればよく特に制限はないが、例えばヘキサン、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素系、及びエチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどのエーテル系の溶媒を好適に使用することができる。なお、この重合反応はアルカリを加えることによって停止することができる。重合反応終了後、必要に応じて通常の分離・精製方法を施すことにより、目的とする一般式(V)で表される構成単位を有するポリビニルエーテル系化合物が得られる。

本発明に用いるポリビニルエーテル系化合物は、前記したように炭素／酸素モル比が3.5～7.0の範囲にあるのが好ましいが、原料モノマーの炭素／酸素モル比を調節することにより、該モル比が前記範囲にあるポリマーを製造することができる。すなわち、炭素／酸素モル比が大きいモノマーの比率が大きければ、炭素／酸素モル比の大きなポリマーが得られ、炭素／酸素モル比の小さいモノマーの比率が大きければ、炭素／酸素モル比の小さなポリマーが得られる。

また、上記ビニルエーテル系モノマーの重合方法で示したように、開始剤として使用する水、アルコール類、フェノール類、アセタール類及びビニルエーテル類とカルボン酸との付加物と、モノマー類との組合せによっても可能である。重合するモノマーより炭素／酸素モル比が大きいアルコール類、フェノール類などを開始剤として使用すれば、原料モノマーより炭素／酸素モル比の大きなポリマーが得られ、一方、メタノールやメトキシエタノールなどの炭素／酸素モル比の小さなアルコール類を用いれば、原料モノマーより炭素／酸素モル比の小さなポリマーが得られる。

さらに、ビニルエーテル系モノマーとオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーとを共重合させる場合には、ビニルエーテル系モノマーの炭素／酸素モル比より炭素／酸素モル比の大きなポリマーが得られるが、その割合は、使用するオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーの比率やその炭素数により調節することができる。

前記②のポリオールエステルとしては、少なくとも2個の水酸基を含む多価ヒドロキシ化合物のカルボン酸エステルが挙げられ、例えば一般式 (XXI)



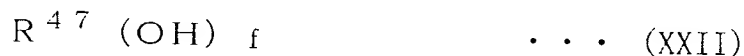
(式中、 R^{47} は炭化水素基、 R^{48} は水素原子又は炭素数1～22の炭化水素基、 f は2～6の整数を示し、複数の $-OCOR^{48}$ は同一でも異なってもよい。)

で表されるものを用いることができる。

上記一般式 (XXI)において、 R^{47} は炭化水素基を示し、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、好ましくは炭素数2～10のアルキル基である。

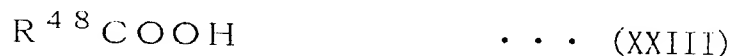
R^{48} は水素原子又は炭素数1～22の炭化水素基であり、好ましくは炭素数2～16のアルキル基である。

上記一般式 (XXI)で表されるポリオールエステルは、一般式 (XXII)



(式中、 R^{47} 及び f は前記と同じである。)

で表される多価アルコールと、一般式 (XXIII)

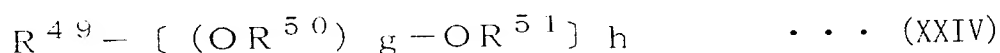


(式中、 R^{48} は前記と同じである。)

で表されるカルボン酸又はそのエステルや酸ハライドなどの反応性誘導体とを反応させることにより得ることができる。

上記一般式 (XXII) で表される多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトールなどを挙げるができる。一方、(XXIII)で表されるカルボン酸としては、例えばプロピオン酸、酪酸、ピバリン酸、吉草酸、カプロン酸、ヘプタン酸、3-メチルヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸などを挙げるができる。

前記③のポリアルキレングリコールとしては、下記の一般式 (XXIV)



(式中、 R^{49} は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアシル基又は結合部2～6個を有する炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、 R^{50} は炭素数2～4のアルキレン基、 R^{51} は水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数2～10のアシル基、 h は1～6の整数、 g は $g \times h$ の平均値が6～80となる数を示す。)

で表される化合物を挙げるができる。

上記一般式 (XXIV) において、 R^{49} 、 R^{51} におけるアルキル基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。該アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などを挙げるができる。このアルキル基の炭素数が10を超えると冷媒との相溶性が低下し、相分離を生じる場合がある。好ましいアルキル基の炭素数は1～6である。

また、 R^{49} 、 R^{51} における該アシル基のアルキル基部分は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。該アシル基のアルキル基部分の具体例としては、上記アルキル基の具体例として挙げた炭素数1～9の種々の基を同様に挙げることができる。該アシル基の炭素数が10を超えると冷媒との相溶性が低下し、相分離を生じる場合がある。好ましいアシル基の炭素数は2～6である。

R^{49} 及び R^{51} が、いずれもアルキル基又はアシル基である場合には、 R^{49} と R^{51} はたがいに同一でも異なってもよい。

さらにhが2以上の場合には、1分子中の複数の R^{51} は同一でも異なってもよい。

R^{49} が結合部位2～6個を有する炭素数1～10の脂肪族炭化水素基である場合、この脂肪族炭化水素基は鎖状のものでも環状のものであってもよい。結合部位2個を有する脂肪族炭化水素基としては、例えばエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基などを挙げるができる。また、結合部位3～6個を有する脂肪族炭化水素基としては、例えばトリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール；1, 2, 3-トリヒドロキシシクロヘキサン；1, 3, 5-トリヒドロキシシクロヘキサンなどの多価アルコールから水酸基を除いた残基を挙げることができる。

この脂肪族炭化水素基の炭素数が10を超えると冷媒との相溶性が低下し、相分離が生じる場合がある。好ましい炭素数は2～6である。

前記一般式 (XXIV) 中の R^{50} は炭素数2～4のアルキレン基であり、繰り返し単位のオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキ

シプロピレン基、オキシブチレン基を挙げることができる。1分子中のオキシアルキレン基は同一であってもよいし、2個以上のオキシアルキレン基が含まれていてもよいが、1分子中に少なくともオキシプロピレン単位を含むものが好ましく、特にオキシアルキレン単位中に50モル%以上のオキシプロピレン単位を含むものが好適である。なお、2個以上のオキシアルキレン基が含まれる場合はランダム共重合体でもブロック共重合体でもよい。

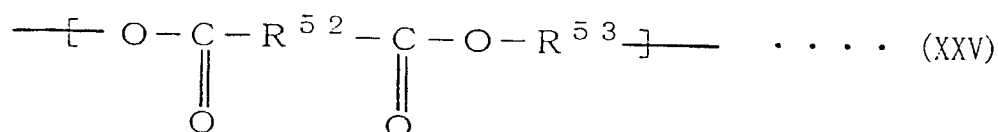
前記一般式 (XXIV) 中の h は1～6の整数で、 R^{49} の結合部位の数に応じて定められる。例えば R^{49} がアルキル基やアシル基の場合、 h は1であり、 R^{49} が結合部位2、3、4、5及び6個を有する脂肪族炭化水素基である場合、 h はそれぞれ2、3、4、5及び6となる。また、 g は $g \times h$ の平均値が6～80となる数であり、 $g \times h$ の平均値が前記範囲を逸脱すると本発明の目的は十分に達せられない場合がある。

前記一般式 (XXIV) で表されるポリアルキレングリコールは、末端に水酸基を有するポリアルキレングリコールを包含するものであり、該水酸基の含有量が全末端基に対して、50モル%以下になるような割合であれば、含有していても好適に使用することができる。この水酸基の含有量が50モル%を超えると吸湿性が増大し、粘度指数が低下する場合がある。

前記一般式 (XXIV) で表されるポリアルキレングリコールとしては、ポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールモノブチルエーテル、及びポリオキシプロピレングリコールモノブチルエーテル、さらにはポリオキ

シブロピレングリコールジアセテートなどが、経済性及び効果の点で好適である。

前記④のポリエステルとしては、例えば一般式 (XXV)



(式中、 R^{52} は炭素数1～10のアルキレン基、 R^{53} は炭素数2～10のアルキレン基又は炭素数4～20のオキサアルキレン基を示す。) で表される構成単位を有し、かつ分子量が300～2,000である脂肪族ポリエステル誘導体を挙げることができる。

この一般式 (XXV) 中の R^{52} は炭素数1～10のアルキレン基を示すが、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、エチルメチレン基、1,1-ジメチルエチレン基、1,2-ジメチルエチレン基、n-ブチルエチレン基、イソブチルエチレン基、1-エチル-2-メチルエチレン基、1-エチル-1-メチルエチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基などを挙げるができるが、好ましくは炭素数6以下のアルキレン基である。また、 R^{53} は炭素数2～10のアルキレン基又は炭素数4～20のオキサアルキレン基を示す。アルキレン基は、具体的には R^{52} の具体例 (但し、メチレン基を除く) と同様であり、好ましくは炭素数2～6のアルキレン基であり、オキサアルキレン基は具体的には、3-オキサー1,5-ペンチレン基; 3,6-ジオキサー1,8-オクチレン基; 3,6,9-トリオキサー1,11-ウンデシレン基; 3-オキサー1,4-ジメチル-1,5-ペンチレン基; 3,6-ジオキサー1,4,7-トリメチル-1,8-オクチレン基;

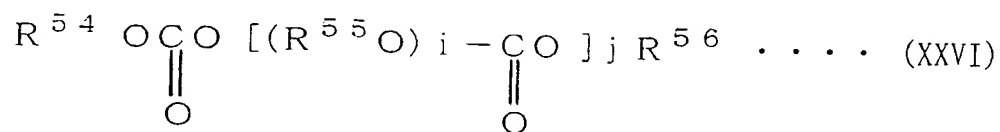
3, 6, 9-トリオキサー-1, 4, 7, 10-テトラメチル-1, 11-ウンデシレン基; 3-オキサー-1, 4-ジエチル-1, 5-ペンチレン基; 3, 6-ジオキサー-1, 4, 7-トリエチル-1, 8-オクチレン基; 3, 6, 9-トリオキサー-1, 4, 7, 10-テトラエチル-1, 11-ウンデシレン基; 3-オキサー-1, 1, 4, 4-テトラメチル-1, 5-ペンチレン基; 3, 6-ジオキサー-1, 1, 4, 4, 7, 7-ヘキサメチル-1, 8-オクチレン基; 3, 6, 9-トリオキサー-1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 11-ウンデシレン基; 3-オキサー-1, 2, 4, 5-テトラメチル-1, 5-ペンチレン基; 3, 6-ジオキサー-1, 2, 4, 5, 7, 8-ヘキサメチル-1, 8-オクチレン基; 3, 6, 9-トリオキサー-1, 2, 4, 5, 7, 8, 10, 11-オクタメチル-1, 11-ウンデシレン基; 3-オキサー-1-メチル-1, 5-ペンチレン基; 3-オキサー-1-エチル-1, 5-ペンチレン基; 3-オキサー-1, 2-ジメチル-1, 5-ペンチレン基; 3-オキサー-1-メチル-4-エチル-1, 5-ペンチレン基; 4-オキサー-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1, 7-ヘプチレン基; 4, 8-ジオキサー-2, 2, 6, 6, 10, 10-ヘキサメチル-1, 11-ウンデシレン基などを挙げることができる。なお、 R^{52} , R^{53} は構成単位毎に同じでも異なってもよい。

さらに、前記一般式 (XXV) で表される脂肪族ポリエステル誘導体は、分子量 (GPCによる測定値) が300~2,000であることが望ましい。ここで分子量が300未満のものでは、動粘度が小さすぎ、また2,000を超えるものではワックス状となり、いずれも冷凍機油として好ましくない。

このようなポリエステルについては、国際公開公報WO91/074

79号公報に詳細に記載されたものをいずれも使用することができる。

前記⑤のカーボネート誘導体としては、例えば一般式 (XXVI)



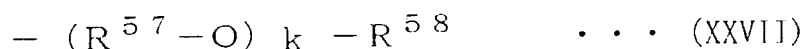
(式中、 R^{54} 及び R^{56} は、それぞれ炭素数 30 以下の炭化水素基又は炭素数 2～30 のエーテル結合を有する炭化水素基を示し、それらはたがいにより同一でも異なってもよく、 R^{55} は炭素数 2～24 のアルキレン基、 i は 1～100 の整数、 j は 1～10 の整数を示す。)

で表されるポリカーボネートを挙げることができる。

上記一般式 (XXVI) において、 R^{54} 及び R^{56} は、それぞれ炭素数 30 以下の炭化水素基又は炭素数 2～30 のエーテル結合を有する炭化水素基であって、炭素数 30 以下の炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基；各種ノニル基；各種デシル基；各種ウンデシル基；各種ドデシル基、各種トリデシル基、各種テトラデシル基、各種ペンタデシル基、各種ヘキサデシル基、各種ヘプタデシル基、各種オクタデシル基、各種ノナデシル基、各種エイコシル基などの脂肪族炭化水素基、シクロヘキシル基、1-シクロヘキセニル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、デカヒドロナフチル基、トリシクロデカニル基などの脂環式炭化水素基、フェニル基、各種トリル基、各種キシリル基、メシチル基、各種ナフチル基などの芳香族炭化水素基、ベンジル基、メチルベンジル基、フェニルエチル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、スチリル基、

シンナミル基などの芳香脂肪族炭化水素基などを挙げることができる。

また、炭素数 2 ～ 30 のエーテル結合を有する炭化水素基としては、例えば一般式 (XXVII)



[式中、 R^{57} は炭素数 2 又は 3 のアルキレン基 (エチレン基, プロピレン基, トリメチレン基)、 R^{58} は炭素数 28 以下の脂肪族、脂環式又は芳香族炭化水素基 (R^{54} 及び R^{56} の具体例で挙げた基と同様のもの)、 k は 1 ～ 20 の整数を示す。]

で表されるグリコールエーテル基、具体的にはエチレングリコールモノメチルエーテル基、エチレングリコールモノブチルエーテル基、ジエチレングリコールモノ n -ブチルエーテル基、トリエチレングリコールモノエチルエーテル基、プロピレングリコールモノメチルエーテル基、プロピレングリコールモノブチルエーテル基、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル基、トリプロピレングリコールモノ n -ブチルエーテル基などを挙げることができる。 R^{54} 及び R^{56} については、これらの中では、 n -ブチル基；イソブチル基；イソアミル基；シクロヘキシル基；イソヘブチル基；3-メチルヘキシル基；1, 3-ジメチルブチル基；ヘキシル基；オクチル基；2-エチルヘキシル基などのアルキル基、エチレングリコールモノメチルエーテル基、エチレングリコールモノブチルエーテル基、ジエチレングリコールモノメチルエーテル基、トリエチレングリコールモノメチルエーテル基、プロピレングリコールモノメチルエーテル基、プロピレングリコールモノブチルエーテル基、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル基、トリプロピレングリコールモノ n -ブチルエーテル基などのアルキレングリコールモノアルキルエーテル基などが好ましい。

また、前記一般式 (XXVI) において、 R^{55} は炭素数 2 ～ 24 のアルキレン基であり、具体例としてはエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、アミレン基、メチルアミレン基、エチルアミレン基、ヘキシレン基、メチルヘキシレン基、エチルヘキシレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基、テトラデカメチレン基などを挙げることができる。 R^{55} が複数ある場合は、複数の R^{55} は同一でも異なってもよい。

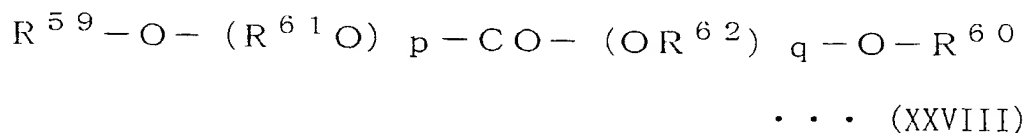
この一般式 (XXVI) で表されるポリカーボネートは、分子量（重量平均分子量）が 300 ～ 3,000、好ましくは 400 ～ 1,500 のものが好適である。分子量が 300 未満のものでは、動粘度が小さすぎて潤滑油として不適當であり、逆に 3,000 を超えるものでは、ワックス状となり潤滑油としての使用が困難となり好ましくない。

このポリカーボネートは、各種の方法により製造することができるが、通常は炭酸ジエステルあるいはホスゲンなどの炭酸エステル形成性誘導体と脂肪族二価アルコールを原料として製造される。

これらを用いてポリカーボネートを製造するには、通常のポリカーボネートの製造法に従えばよく、一般にはエステル交換法やホスゲン法によればよい。

上記ポリカーボネートは特開平 3-217495 号公報に詳細に記載されるものをいずれも使用することができる。

さらに、カーボネート誘導体として、一般式 (XXVIII)



(式中、 R^{59} 及び R^{60} は、それぞれ炭素数 1 ～ 20 の脂肪族、脂環式、芳香族又は芳香脂肪族炭化水素基を示し、それらはたがいにより同一でも異

なっているとしてもよく、 R^{61} 及び R^{62} は、それぞれエチレン基又はイソプロピレン基を示し、それらはたがいに同一でも異なっているとしてもよく、 p 及び q は、それぞれ1～100の数を示す。)

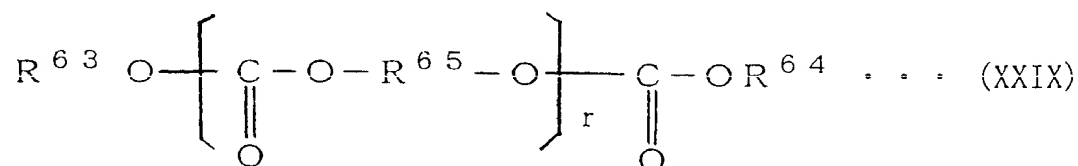
で表されるグリコールエーテルカーボネートを使用することができる。

上記一般式 (XXVIII) において、 R^{59} 及び R^{60} における脂肪族炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基；各種ノニル基；各種デシル基；各種ウンデシル基；各種ドデシル基、各種トリデシル基、各種テトラデシル基、各種ペンタデシル基、各種ヘキサデシル基、各種ヘプタデシル基、各種オクタデシル基、各種ノナデシル基、各種エイコシル基などを挙げることができる。脂環式炭化水素基の具体例としては、シクロヘキシル基、1-シクロヘキセニル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、デカヒドロナフチル基、トリシクロデカニル基などを挙げることができる。芳香族炭化水素の具体例としては、フェニル基、各種トリル基、各種キシリル基、メシチル基、各種ナフチル基などを挙げることができる。芳香脂肪族炭化水素基の具体例としては、ベンジル基、メチルベンジル基、フェニルエチル基、スチリル基、シンナミル基などを挙げることができる。

前記一般式 (XXVIII) で表されるグリコールエーテルカーボネートは、例えば ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルを、比較的低沸点のアルコールの炭酸エステルの過剰存在下でエステル交換させることによって製造することができる。

上記のグリコールエーテルカーボネートについては、特開平3-149295号公報に詳細に記載されているものをいずれも使用することができる。

さらに、カーボネート誘導体として、一般式 (XXIX)



(式中、 R^{63} 及び R^{64} は、それぞれ炭素数 1 ～ 15 のアルキル基又は炭素数 2 ～ 12 の 1 価のアルコール残基を示し、それらはたがいにも異なっているとしてもよく、 R^{65} は炭素数 2 ～ 12 のアルキレン基を示し、 r は 0 ～ 30 の整数を示す。)

で表される炭酸エステルを使用することもできる。

上記一般式 (XXIX) において、 R^{63} 及び R^{64} は、それぞれ炭素数 1 ～ 15、好ましくは炭素数 2 ～ 9 のアルキル基又は炭素数 2 ～ 12、好ましくは 2 ～ 9 の 1 価アルコール残基を示し、 R^{65} は炭素数 2 ～ 12、好ましくは 2 ～ 9 のアルキレン基を示し、 r は 0 ～ 30、好ましくは 1 ～ 30 の整数を示す。上記条件を満たさない炭酸エステルを使用すると、冷媒との相溶性などの各種性能が劣るため好ましくない。 R^{63} 及び R^{64} における炭素数 1 ～ 15 のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、 n -ウンデシル基、 n -ドデシル基、 n -トリデシル基、 n -テトラデシル基、 n -ペンタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、イソペンチル基、イソヘキシル基、イソヘプチル基、イソオクチル基、イソノニル基、イソデシル基、イソウンデシル基、イソドデシル基、イソトリデシル基、イソテトラドシル基、イソペンタデシル基などを挙げるができる。

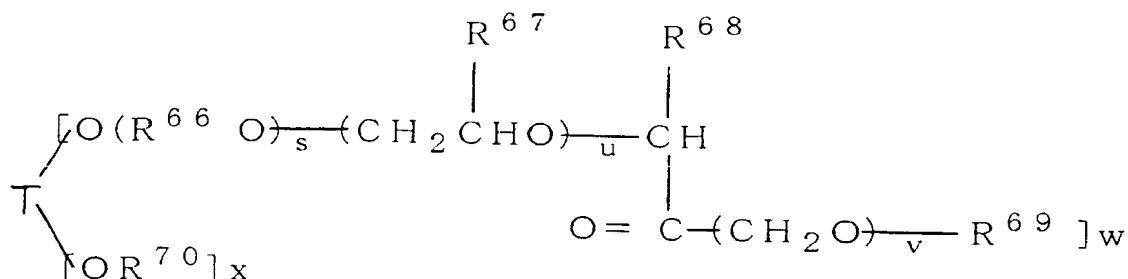
また、炭素数 2 ～ 12 の 2 価のアルコール残基としては、具体的には、エチレングリコール；1, 3-プロパンジオール；プロピレングリコール；1, 4-ブタンジオール；1, 2-ブタンジオール；8-メチル-1, 3-プロパンジオール；1, 5-ペンタンジオール；ネオペンチレングリコール；1, 6-ヘキサジオール；2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール；1, 7-ヘプタンジオール；2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール；2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール；1, 8-オクタンジオール；1, 9-ノナンジオール；1, 10-デカンジオール；1, 11-ウンデカンジオール；1, 12-ドデカンジオールなどの残基を挙げることができる。

さらに、 R^{65} で表される炭素数 2 ～ 12 のアルキレン基としては、具体的には、エチレン基；トリメチレン基；プロピレン基；テトラメチレン基；ブチレン基；2-メチルトリメチレン基；ペンタメチレン基；2, 2-ジメチルトリメチレン基；ヘキサメチレン基；2-エチル-2-メチルトリメチレン基；ヘプタメチレン基；2-メチル-2-プロピルトリメチレン基；2, 2-ジエチルトリメチレン基；オクタメチレン基；ノナメチレン基；デカメチレン基；ウンデカメチレン基；ドデカメチレン基などの直鎖構造や分岐構造を有するものを挙げることができる。

上記炭酸エステル分子量は特に限定されるものでないが、圧縮機の密封性をより向上させるなどの点から、数平均分子量が 200 ～ 3,000 のものが好適に使用され、数平均分子量が 300 ～ 2,000 のものがより好適に使用される。

上記炭酸エステルについては、特開平 4-63893 号公報に詳細に記載されているものをいずれも使用することができる。

前記⑥のポリエーテルケトンとしては、例えば一般式 (XXX)



..... (XXX)

(式中、Tは1～8価のアルコール残基、 R^{66} は炭素数2～4のアルキレン基、 R^{67} はメチル基又はエチル基、 R^{68} 及び R^{70} は、それぞれ水素原子、炭素数20以下の脂肪族、芳香族又は芳香脂肪族炭化水素基で、それらはたがいに関しても異なっているもよく、 R^{69} は炭素数20以下の脂肪族、芳香族又は芳香脂肪族炭化水素基を示し、s及びuは0～30の数、wは1～8の数、xは0～7の数、かつw+xは1～8を満たし、vは0又は1を示す。)

で表される化合物を挙げることができる。

上記一般式 (XXX)において、Tは1～8価のアルコール残基であり、Tを残基とするアルコールとしては、1価アルコールとして、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、直鎖又は分岐のプロピルアルコール、直鎖又は分岐のブチルアルコール、直鎖又は分岐のペンチルアルコール、直鎖又は分岐のヘキシルアルコール、直鎖又は分岐のヘプチルアルコール、直鎖又は分岐のオクチルアルコール、直鎖又は分岐のノニルアルコール、直鎖又は分岐のデシルアルコール、直鎖又は分岐のウンデシルアルコール、直鎖又は分岐のドデシルアルコール、直鎖又は分岐のトリデシルアルコール、直鎖又は分岐のテトラデシルアルコール、直鎖又は分岐のペンタデシルアルコール、直鎖又は分岐のヘキサデシルアルコール、直鎖又は分岐のヘプタデシルアルコール、直鎖又は分岐のオ

クタデシルアルコール、直鎖又は分岐のノナデシルアルコール、直鎖又は分岐のエイコシルアルコールなどの脂肪族 1 価アルコール；フェノール、メチルフェノール、ノニルフェノール、オクチルフェノール、ナフトールなどの芳香族アルコール；ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコールなどの芳香脂肪族アルコール；及びこれらの部分エーテル化物などを、2 価アルコールとして、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチレングリコール、テトラメチレングリコールなどの直鎖又は分岐の脂肪族アルコール、カテコール、レゾルシノール、ビスフェノール A、ビスフェニルジオールなどの芳香族アルコール、及びこれらの部分エーテル化物などを、3 価アルコールとして、例えばグリセリン；トリメチロールプロパン；トリメチロールエタン；トリメチロールブタン；1, 3, 5-ペンタントリオールなどの直鎖又は分岐の脂肪族アルコール、ピロガロール、メチルピロガロール、5-sec-ブチルピロガロールなどの芳香族アルコール及びこれらの部分エーテル化物などを、4 価～8 価のアルコールとして、例えばペンタエリスリトール、ジグリセリン、ソルビタン、トリグリセリン、ソルビトール、ジヘンタエリスリトール、テトラグリセリン、ペンタグリセリン、ヘキサグリセリン、トリペンタエリスリトールなどの脂肪族アルコール及びこれらの部分エーテル化物などを挙げるができる。

また、前記一般式 (XXX) において、 R^{66} で示される炭素数 2～4 のアルキレン基は直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、具体例としては、エチレン基；プロピレン基；エチルエチレン基；1, 1-ジメチルエチレン基；1, 2-ジメチルエチレン基などを挙げるができる。また、 $R^{68} \sim R^{70}$ で示される炭素数 20 以下の脂肪族、芳香族又は芳香脂肪族炭化水素基としては、例えばメチル基；エチル基；プロピル基；ブチ

ル基；ペンチル基；ヘプチル基；オクチル基；ノニル基；デシル基；ウンデシル基；ラウリル基；ミリスチル基；バルミチル基；ステアリル基などの直鎖アルキル基、イソプロピル基；イソブチル基；イソアミル基；2-エチルヘキシル基；イソステアリル基；2-ヘプチルウンデシル基などの分岐鎖アルキル基、フェニル基；メチルフェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアリールアルキル基などを挙げることができる。

前記一般式 (XXX) において、 s 及び u は 0 ～ 30 の数を示し、 s 、 u が 30 を超えると分子内におけるエーテル基の寄与が増し、冷媒との相溶性、電気絶縁性、吸湿性の面で好ましくない。また、 w は 1 ～ 8 の数、 x は 0 ～ 7 の数であって、 $w + x$ は 1 ～ 8 の関係を満たし、これらの数は平均値を示し、整数には限られない。 v は 0 又は 1 である。また、 $s \times w$ 個の R^{66} はそれぞれ同一でも異なってもよく、 $u \times w$ 個の R^{67} はそれぞれ同一でも異なってもよい。 w が 2 以上の場合、 w 個の s 、 u 、 v 、 R^{68} 及び R^{69} はそれぞれ同一でも異なってもよく、さらに x が 2 以上の場合、 x 個の R^{70} はそれぞれ同一でも異なってもよい。

上記一般式 (XXX) で表されるポリエーテルケトンを製造する方法としては、公知の方法を採用することができる。例えば、二級のアルキルオキシアルコールを次亜塩素酸塩と酢酸によって酸化する方法（特開平 4-126716 号公報）、あるいは水酸化ジルコニウムとケトンを用いて酸化する方法（特開平 3-167149 号公報）を用いることができる。

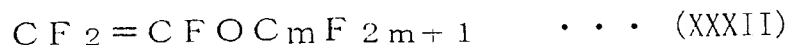
前記⑦のフッ素化油としては、例えばフッ化シリコーン油、パーフルオロポリエーテル、アルカンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとの反応化物などを挙げることができる。アルカンとパーフルオロアルキ

ルビニルエーテルとの反応化物の例としては、一般式 (XXXI)



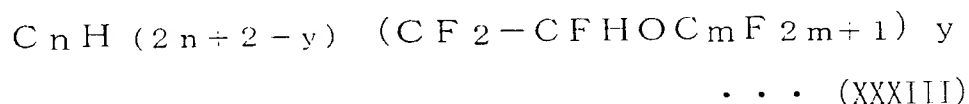
(式中、nは6～20の整数を示す。)

で表されるアルカンに、一般式 (XXXII)



(式中、mは1～4の整数を示す。)

で表されるパーフルオロアルキルビニルエーテルを反応させて得られる一般式 (XXXIII)



(式中、yは1～4の整数を示し、n及びmは前記と同じである。)

で表される化合物を挙げることができる。

上記一般式 (XXXI) で表されるアルカンは直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、その具体例としては、n-オクタン；n-デカン；n-ドデカン；シクロオクタン；シクロドデカン；2，2，4-トリメチルペンタンなどを挙げることができ、一方、一般式 (XXXII) で表されるパーフルオロアルキルビニルエーテルの具体例としては、パーフルオロメチルビニルエーテル，パーフルオロエチルビニルエーテル，パーフルオロn-プロピルビニルエーテル，パーフルオロn-ブチルビニルエーテルなどを挙げることができる。

次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

[実施例 I-1、比較例 I-1、I-2 及び参考例 I-1]

基油として、ポリビニルエチルエーテル (a) ・ポリイソブチルエーテル (b) ランダム共重合体 [a 単位 / b 単位 = 9 / 1，動粘度 68 m

m^2/s (40°C) , 数平均分子量 720] を使用し、その基油に、第 1-1 表に示す添加剤を、組成物全量基準で第 1-1 表に示す割合で配合し、冷凍機油組成物を調製した。その組成物について、下記の要領で極圧領域における潤滑性能（以下、極圧性能という。）及び油性領域における潤滑性能（以下、油性性能という。）の評価を行った。その結果を第 1-1 表に示す。尚、「実施例 1-1」については、表中、便宜上「実施例 1」と表現してある。比較例、参考例についても同様である。

〔極圧性能〕

試験機 : ファレックス摩耗試験機

材 料 : ブロック／ピン=A390 (アルミ材) / AISI-3135 (鋼材)

油 温 : 室温

荷 重 : 1, 000 l b s (4, 450 N)

回転数 : 290 r p m

実験時間 : 30 m i n

雰囲気 : R 1 3 4 a (吹き込み式)

評価項目 : ブロックの摩耗幅 (mm)

試験法 : A S T M D 2 6 7 0 - 9 4

〔油性性能〕

試験機 : 密封式ブロックオンリング試験機

材 料 : ブロック／リング=A4032 (アルミ材) / FC250 (鋳鉄)

油 温 : 70°C

荷 重 : 10 k g (100 N)

回転数 : 300 r p m

実験時間 : 30 m i n

雰囲気 : R 1 3 4 a 封入 (0.6MPa)

評価項目 : ブロックの摩耗幅 (mm)

試験法 : Proceedings of the 1998 International Refrigeration
Conference at Purdue, (1998), P. 379参照

第 1 - 1 表

		実施例 1	比較例 1	比較例 2	参考例 1
配合量 (wt%)	多価アルコールエステル * ¹	0.5	0.5	—	—
	酸性リン酸エステルアミン塩 * ²	0.01	—	0.01	—
	その他の添加剤 * ³	0.7	0.7	0.7	0.7
極圧性能: 摩耗幅 (mm)		0.47	0.70	0.49	1.13
油性性能: 摩耗幅 (mm)		1.5	1.6	1.8	2.2
体積抵抗 (Ω/cm)		5×10^{13}	5×10^{13}	5×10^{13}	1×10^{14}

(注)

* 1 : グリセリンモノオレート

* 2 : オレイルアシッドホスフェートのアミン塩

* 3 : 酸化防止剤 (フェノール系), 酸捕捉剤 (エポキシ系)

消泡剤 (シリコーン系)

第 1 表より、本発明の冷凍機油組成物については、極性性能及び油性性能において二種類の添加剤の相乗効果があることがわかる。

[第二発明]

以下、この項において、第二発明について、単に「本発明」とよぶことがある。

以下に、本発明について詳細に説明する。

本発明の冷凍機油組成物においては、基油として鉱油及び／又は合成油が用いられる。この鉱油や合成油については、一般に冷凍機油の基油

として用いられているものであればよく、特に制限はないが、40℃における動粘度が $2 \sim 500 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、特に $5 \sim 200 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、とりわけ $10 \sim 100 \text{ mm}^2/\text{s}$ の範囲にあるものが好適である。また、この基油の低温流動性の指標である流動点については-10℃以下であるのが望ましい。

このような鉱油、合成油は各種のものがあり、用途などに応じて適宜選定すればよい。鉱油としては、例えばパラフィン系鉱油、ナフテン系鉱油、中間基系鉱油などが挙げられ、一方合成油としては、含酸素系合成油及び炭化水素系合成油などが挙げられる。

合成油の中で、含酸素系合成油としては、分子中にエーテル基、ケトン基、エステル基、カーボネート基、ヒドロキシル基などを含有する合成油、さらにはこれらの基とともにヘテロ原子（S、P、F、Cl、Si、Nなど）を含有する合成油が挙げられ、具体的には、①ポリビニルエーテル、②ポリオールエステル、③ポリアルキレングリコール、④ポリエステル、⑤カーボネート誘導体、⑥ポリエーテルケトン、⑦フッ素化油などであり、その内容については第一発明のところで詳細に述べたとおりである。

炭化水素系合成油としては、例えばポリ- α -オレフィンなどのオレフィン系重合体、アルキルベンゼン、アルキルナフタレンなどを挙げることができる。

本発明の冷凍機油組成物においては、基油として前記鉱油を一種用いても二種以上を組み合わせ用いてもよく、また前記合成油を一種用いても二種以上を組み合わせ用いてもよく、あるいは鉱油一種以上と合成油一種以上を組み合わせ用いてもよい。合成油が鉱油よりも好ましいが、特に含酸素系合成油がR134aなどのフロン冷媒との相溶性がよく、かつ潤滑性能に優れ好適である。中でも、ポリビニルエーテル、

ポリオールエステル、ホリアルキレングリコールが好適である。

次に、基油に配合される (a) ~ (e) 成分について説明する。

(a) 成分

(a) 成分の酸性リン酸エステル類としては、第一発明において (b) 成分のところで述べた内容がそのままあてはまる。また、酸性リン酸エステル類とアミン塩を形成するアミン類についても、第一発明において (b) 成分のところで述べた内容がそのままあてはまる。

(a) 成分は、一種又は二種以上を組み合わせ使用してもよい。

(a) 成分の配合量は、組成物全量基準で 0.001 ~ 1 重量%である。この配合量が少なすぎると、本発明の目的の効果を十分に発揮できず、多すぎると、その量の割には効果の向上がみられず、また基油に対する溶解性が低下する。好ましい配合量は 0.003 ~ 0.05 重量%の範囲である。

(b) 成分

(b) 成分のアセチレン系グリコールのアルキレンオキサイド付加物において、アセチレン系グリコールとして、2-ブチン-1,4-ジオール、3-ヘキシン-2,5-ジオール、2,5-ジメチル-3-ヘキシル-2,5-ジオール、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールなどを挙げるができる。そのアセチレン系グリコールにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加して、40℃における動粘度を $10 \sim 200 \text{ mm}^2/\text{s}$ (好ましくは $30 \sim 100 \text{ mm}^2$) の範囲に、水酸基価を $100 \sim 300 \text{ mg KOH/g}$ の範囲に調整したものを使用すればよい。

上記の (b) 成分は、一種又は二種以上を組み合わせ使用してもよい。

(b) 成分の配合量は、組成物全量基準で 0.01 ~ 5 重量%である。

この配合量が少なすぎると、本発明の目的の効果を十分に発揮できず、多すぎると、その量の割には効果の向上がみられず、また基油に対する溶解性が低下する。好ましい配合量は0.1～2重量%の範囲である。

(c) 成分

(c) 成分の脂肪酸のカリウム塩またはナトリウム塩の脂肪酸としては、炭素数12～24のものを好適に挙げることができる。

炭素数12～24の脂肪酸としては、直鎖状、分岐鎖状でもよく、また飽和、不飽和でもよい。

直鎖状の飽和脂肪酸として、具体的には、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、ノナデシル酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸などを挙げることができる。

直鎖状の不飽和脂肪酸として、具体的には、リンデル酸、5-ラウロレイン酸、ツズ酸、ミリストレイン酸、ゾーマリン酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、エライジン酸、コドイン酸、エルカ酸、セラコレイン酸などを挙げることができる。

分岐鎖状の飽和脂肪酸として、具体的には、各種メチルウンデカン酸、各種プロピルノナン酸、各種メチルドデカン酸、各種プロピルデカン酸、各種メチルトリデカン酸、各種メチルテトラデカン酸、各種メチルペンタデカン酸、各種エチルテトラデカン酸、各種メチルヘキサデカン酸、各種プロピルテトラデカン酸、各種エチルヘキサデカン酸、各種メチルヘプタデカン酸、各種ブチルテトラデカン酸、各種メチルオクタデカン酸、各種エチルオクタデカン酸、各種メチルノナデカン酸、各種エチルオクタデカン酸、各種メチルエイコ酸酸、各種プロピルオクタデカン酸、各種ブチルオクタデカン酸、各種メチルドコサン酸、各種ペンチルオクタデカン酸、各種メチルトリコサン酸、各種エチルドコサン酸、各種ブ

ロビルヘキサエイコサン酸，各種ヘキシルオクタデカン酸；4，4-ジメチルデカン酸；2-エチル-3-メチルノナン酸；2，2-ジメチル-4-エチルオクタン酸；2-プロビル-3-メチルノナン酸；2，3-ジメチルドデカン酸；2-ブチル-3-メチルノナン酸；3，7，11-トリメチルドデカン酸；4，4-ジメチルテトラデカン酸；2-ブチル-2-ペンチルヘプタン酸；2，3-ジメチルテトラデカン酸；4，8，12-トリメチルトリデカン酸；14，14-ジメチルペンタデカン酸；3-メチル-2-ヘプチルノナン酸；2，2-ジペンチルヘプタン酸；2，2-ジメチルヘキサデカン酸；2-オクチル-3-メチルノナン酸；2，3-ジメチルヘプタデカン酸；2，4-ジメチルオクタデカン酸；2-ブチル-2-ヘプチルノナン酸；20，20-ジメチルヘンエイコ酸などを挙げることができる。

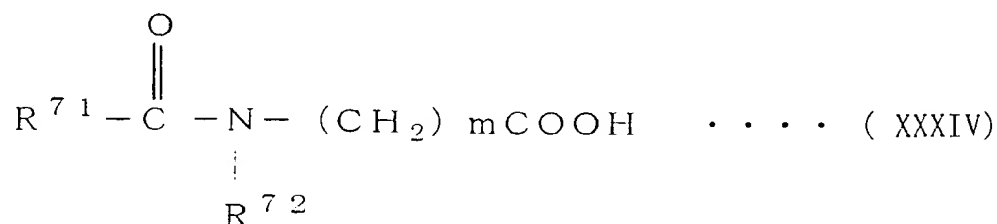
分岐鎖状の不飽和脂肪酸として、5-メチル-2-ウンデセン酸，2-メチル-2-ドデセン酸，5-メチル-2-トリデセン酸，2-メチル-9-オクタデセン酸，2-エチル-9-オクタデセン酸，2-プロビル-9-オクタデセン酸，2-メチル-2-エイコセン酸などを挙げることができる。上記の脂肪酸の中で、ステアリン酸，オレイン酸，16-メチルヘプタデカン酸（イソステアリン酸）などが好ましい。

上記の（c）成分は、一種又は二種以上を組み合わせ使用してもよい。

（c）成分の配合量は、組成物全量基準で0.01～5重量%である。この配合量が少なすぎると、本発明の目的の効果を十分に発揮できず、多すぎると、その量の割には効果の向上がみられず、また基油に対する溶解性が低下する。好ましい配合量は0.05～2重量%の範囲である。

（d）成分

（d）成分は、下記一般式（XXXIV）で表される有機酸類である。



(式中、 R^{71} は炭素数6～30のアルキル基又は炭素数6～30のアルケニル基、 R^{72} は炭素数1～4のアルキル基、 m は1～4の整数を示す。)

R^{71} は炭素数6～30のアルキル基又は炭素数6～30のアルケニル基であるが、中でも炭素数10～20のアルキル基又は炭素数10～20のアルケニル基が好ましい。 R^{72} は炭素数1～4のアルキル基であるが、中でもメチル基が好ましい。 m は1～4の整数であるが、中でも1が好ましい。この有機酸類のうち好ましい具体例として、 N -オレイルサルコシン、 N -ステアロイルサルコシン、 N -パルミトイルサルコシン、 N -ミリストイルサルコシン、 N -ラウロイルサルコシンなどを挙げることができる。上記の(d)成分は、一種又は二種以上を組み合わせ使用してもよい。

(d)成分の配合量は、組成物全量基準で0.01～5重量%である。この配合量が少なすぎると、本発明の目的の効果を十分に発揮できず、多すぎると、その量の割には効果の向上がみられず、また基油に対する溶解性が低下する。好ましい配合量は0.05～2重量%の範囲である。

(e) 成分

(e)成分の脂肪酸アミドの脂肪酸としては、炭素数12～24のものを好適に挙げることができる。その脂肪酸の具体例として、前記(c)成分と同様なものを挙げることができる。上記の(e)成分は、一種又は二種以上を組み合わせ使用してもよい。

(e) 成分の配合量は、組成物全量基準で0.01～5重量%である。この配合量が少なすぎると、本発明の目的の効果を十分に発揮できず、多すぎると、その量の割には効果の向上がみられず、また基油に対する溶解性が低下する。好ましい配合量は0.1～2重量%の範囲である。

本発明の冷凍機油組成物には、必要に応じ公知の各種添加剤、例えばトリクレジホスフェートなどの極圧剤；フェノール系、アミン系の酸化防止剤；さらにはフェニルグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキシド、エポキシ化大豆油などのエポキシ化合物などの酸捕捉剤；ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体などの銅不活性化剤；シリコーン油、フッ化シリコーン油などの消泡剤などを適宜配合することができる。

本発明の冷凍機油組成物が適用される冷凍機に用いられる冷媒としては、ハイドロフルオロカーボン系、フルオロカーボン系、ハイドロカーボン系、エーテル系、二酸化炭素系又はアンモニア系冷媒が用いられるが、これらの中でハイドロフルオロカーボン系冷媒が好ましい。このハイドロフルオロカーボン系冷媒としては、例えば1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (R134a)、ジフルオロメタン (R32)、ペンタフルオロエタン (R125) 及び1, 1, 1-トリフルオロエタン (R143a) が好ましく、これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのハイドロフルオロカーボンは、オゾン層を破壊するおそれがなく、圧縮冷凍機用冷媒として好ましいものである。また、混合冷媒の例としては、R32とR125とR134aとの重量比23：25：52の混合物（以下、R407Cと称する。）、重量比25：15：60の混合物、R32とR125との重量比50：50の混合物（以下、R410Aと称する。）、R32とR125との重量比45：55の混合物（以下、R410Bと称する。）、R125と

R 1 4 3 a と R 1 3 4 a との重量比 4 4 : 5 2 : 4 の混合物（以下、R 4 0 4 A と称する。）、R 1 2 5 と R 1 4 3 a との重量比 5 0 : 5 0 の混合物（以下、R 5 0 7 と称する。）などを挙げることができる。

次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

〔実施例Ⅱ－１～Ⅱ－５、比較例Ⅱ－１及び参考例Ⅱ－１〕

基油として、ポリビニルエチルエーテル（a）・ポリイソブチルエーテル（b）ランダム共重合体〔a 単位／b 単位＝9／1，動粘度 6 8 m m²／s（4 0℃），数平均分子量 7 2 0〕を使用し、その基油に、第Ⅱ－１表に示す添加剤を、組成物全量基準で第Ⅱ－１表に示す割合で配合し、冷凍機油組成物を調製した。その組成物について、下記の要領で極圧領域における潤滑性能（以下、極圧性能という。）、油性領域における潤滑性能（以下、油性性能という。）及び体積抵抗の評価を行った。その結果を第Ⅱ－１表に示す。尚、「実施例Ⅱ－１」については、表中、便宜上「実施例 1」と表現してある。比較例、参考例についても同様である。

〔極圧性能〕

試験機 : ファレックス摩耗試験機

材 料 : ブロック／ピン＝A390（アルミ材）／AISI-3135（鋼材）

油 温 : 室温

荷 重 : 1, 0 0 0 l b s（4, 4 5 0 N）

回転数 : 2 9 0 r p m

実験時間 : 3 0 m i n

雰囲気 : R 1 3 4 a（吹き込み式）

評価項目 : ブロックの摩耗幅（mm）

試験法 : A S T M D 2 6 7 0－9 4

〔油性性能〕

試験機 : 密封式ブロックオンリング試験機

材 料 : ブロック／リング＝A4032 (アルミ材)／FC250 (鋳鉄)

油 温 : 70℃

荷 重 : 10kg (100N)

回転数 : 300rpm

実験時間 : 30min

雰囲気 : R134a封入 (0.6MPa)

評価項目 : ブロックの摩耗幅 (mm)

試験法 : Proceedings of the 1998 International Refrigeration
Conference at Purdue, (1998), P. 379参照

第Ⅱ－１（１）表

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
配合量 (wt%)	(a)成分 ^{*1}	0.01	—	—	—
	(b)成分 ^{*2}	—	1.0	—	—
	(c)成分 ^{*3}	—	—	0.3	—
	(d)成分 ^{*4}	—	—	—	0.3
	(e)成分 ^{*5}	—	—	—	—
	ソルビタンモノオレート	—	—	—	—
	その他の添加剤 ^{*6}	0.7	0.7	0.7	0.7
極圧性能: 摩耗幅 (mm)		0.49	—	—	—
油性性能: 摩耗幅 (mm)		—	1.3	1.4	1.5
体積抵抗 (Ω/cm)		5×10^{13}	1×10^{13}	5×10^{13}	5×10^{13}

第Ⅱ－１（２）表

		実施例 5	比較例 1	参考例 1
配合量 (wt%)	(a)成分 * ¹	—	—	—
	(b)成分 * ²	—	—	—
	(c)成分 * ³	—	—	—
	(d)成分 * ⁴	—	—	—
	(e)成分 * ⁵	1.0	—	—
	ソルビタンモノオレート	—	0.5	—
	その他の添加剤 * ⁶	0.7	0.7	0.7
極圧性能： 摩耗幅 (mm)		—	—	1.13
油性性能： 摩耗幅 (mm)		1.3	1.5	2.2
体積抵抗 (Ω/cm)		5×10^{13}	5×10^{11}	1×10^{14}

(注)

* 1 : オレイルアシッドホスフェートのアミン塩

* 2 : 2, 4, 7, 9-テトラメチルー5-デシン-4, 7-ジオールのエチレンオキサイド付加物

* 3 : オレイン酸カリウム

* 4 : N-オレオイルサルコシン

* 5 : オレイン酸アミド

* 6 : 酸化防止剤 (フェノール系), 酸捕捉剤 (エポキシ系)
消泡剤 (シリコン系)

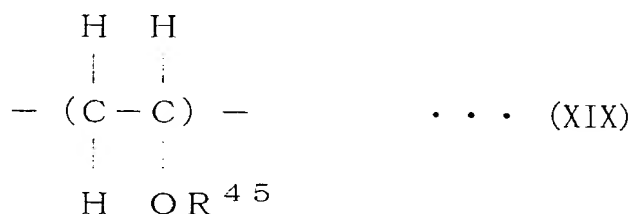
第Ⅱ－１表より、本発明の冷凍機油組成物については、極性性能又は油性性能において優れ、体積抵抗も小さいことがわかる。

産業上の利用分野

本発明によれば、優れた潤滑性能を有し、特にアルミニウム材と鉄材との摩擦部分において、油性領域と極圧領域のどちらの領域においても良好な摩擦低減効果を示すことができ、環境汚染をもたらさないR 1 3 4 a等の非塩素系フロン冷媒を用いた冷凍機の潤滑油として好適な冷凍機油組成物を提供することができる。したがって、本発明の冷凍機油組成物は、ロータリータイプ、スクロールタイプ、レシプロタイプ等の全てのタイプのコンプレッサーを有する冷凍機に対応できる。

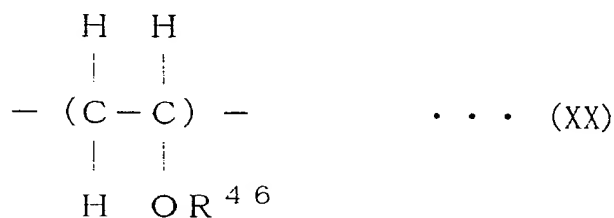
請求の範囲

1. 鉱油及び／又は合成油からなる基油に、組成物全量基準で、(a) 多価アルコールと脂肪酸との部分エステルを0.01～5重量%及び
(b) 酸性リン酸エステル類又はそのアミン塩を0.001～1重量%配合することを特徴とする冷凍機油組成物。
2. (a) 成分が、3もしくは4価の多価アルコールと炭素数12～24の脂肪酸との部分エステルである請求項1記載の冷凍機油組成物。
3. 基油が、含酸素系合成油である請求項1又は2に記載の冷凍機油組成物。
4. 含酸素系合成油が、ポリビニルエーテル、ポリオールエステル及びポリアルキレングリコールから選ばれる少なくとも一種である請求項3記載の冷凍機油組成物。
5. ポリビニルエーテルが、下記一般式 (XIX)



(式中、R⁴⁵は炭素数1～3の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。)

で表される構成単位 (A) と下記一般式 (XX)

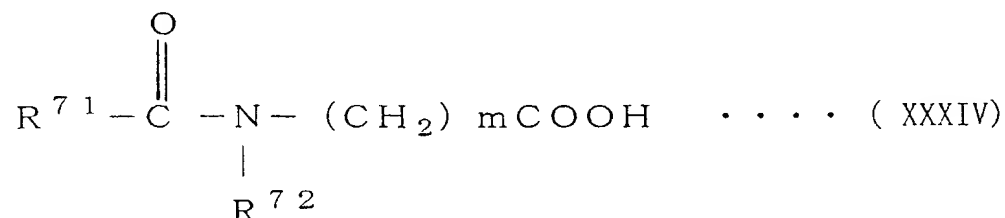


(式中、 R^{46} は炭素数3～20の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。)

で表される構成単位(B)とを有するポリビニルエーテル共重合体〔ただし、構成単位(A)の R^{45} と構成単位(B)の R^{46} は同一ではない。〕である請求項4記載の冷凍機油組成物。

6. 構成単位(A)において、 R^{45} がエチル基であり、構成単位(B)において、 R^{46} がイソブチル基である請求項5記載の冷凍機油組成物。

7. 鉱油及び／又は合成油からなる基油に、(a)酸性リン酸エステル類又はそのアミン塩、(b)アセチレン系グリコールのアルキレンオキサイド付加物、(c)脂肪酸のカリウム塩又はナトリウム塩、(d)下記一般式(XXXIV)



(式中、 R^{71} は炭素数6～30のアルキル基又は炭素数6～30のアルケニル基、 R^{72} は炭素数1～4のアルキル基、 m は1～4の整数を示す。)

で表される有機酸類及び(e)脂肪酸アミドからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を配合してなる冷凍機油組成物。

8. (a)成分の配合量が、組成物全量基準で、0.001～1重量%である請求項7記載の冷凍機油組成物。

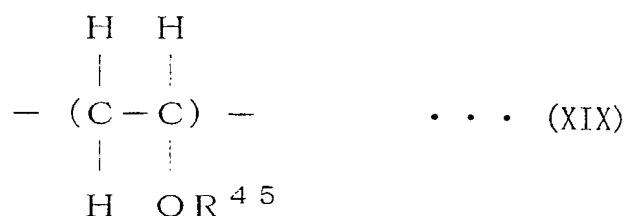
9. (b)成分、(c)成分、(d)成分又は(e)成分の配合量が、それぞれ、組成物全量基準で、0.01～5重量%である請求項7又は

8に記載の冷凍機油組成物。

10. 基油が、含酸素系合成油である請求項7～9のいずれかに記載の冷凍機油組成物。

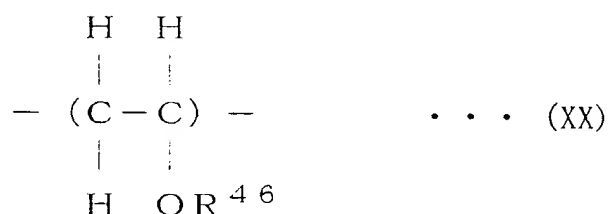
11. 含酸素系合成油が、ポリビニルエーテル、ポリオールエステル及びポリアルキレングリコールから選ばれる少なくとも一種である請求項10記載の冷凍機油組成物。

12. ポリビニルエーテルが、下記一般式 (XIX)



(式中、 R^{45} は炭素数1～3の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。)

で表される構成単位 (A) と下記一般式 (XX)



(式中、 R^{46} は炭素数3～20の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。)

で表される構成単位 (B) とを有するポリビニルエーテル共重合体 [ただし、構成単位 (A) の R^{45} と構成単位 (B) の R^{46} は同一ではない。] である請求項11記載の冷凍機油組成物。

13. 構成単位 (A) において、 R^{45} がエチル基であり、構成単位 (B) において、 R^{46} がイソブチル基である請求項12記載の冷凍機油組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01197

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C10M137/02, C10M129/76, C10M133/04, C10M145/36, C10M129/26,
C10M133/16// C10N10:02, C10N10:04, C10N30:06, C10N40:30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C10M137/02, C10M129/76, C10M133/04, C10M145/36, C10M129/26,
C10M133/16
C10N10:02, C10N10:04, C10N30:06, C10N40:30, C09K5/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP, 785247, A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 23 July, 1997 (23.07.97), Claims & WO, 96/11246, A1 & US, 5997761, A & US, 5858266, A	7-13 1-6
X Y	EP, 557104, A1 (NIPPON OIL COMPANY, LTD.), 25 August, 1993 (25.08.93), Claims & US, 5464550, A & JP, 5-230487, A	7-13 1-6
X Y	JP, 9-25492, A (Kao Corporation), 28 January, 1997 (28.01.97), Claims (Family: none)	7-13 1-6
X	WO, 96/07721, A1 (WITCO CORPORATION), 14 March, 1996 (14.03.96), Claims & EP, 781316, A1 & US, 5792383, A & JP, 10-505623, A	7-13
X	WO, 92/01030, A1 (Henkel Corporation), 23 January, 1992 (23.01.92), Claims; page 10 & EP, 557279, A1 & EP, 708173, A1	7-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 09 June, 2000 (09.06.00)	Date of mailing of the international search report 27.06.00
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01197

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& EP, 711820, A2 & US, 5021179, A & JP, 6-500577, A	
X	EP, 507158, A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 07 October, 1992 (07.10.92), Claims & US, 5310492, A & JP, 4-300996, A	7-13
Y	EP, 461262, A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 18 December, 1991 (18.12.91), Claims & WO, 91/9097, A1 & US, 5403503, A	1-6
A	JP, 60-173097, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 06 September, 1985 (06.09.85), Claims (Family: none)	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01197

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The refrigerating machine oil composition disclosed in claims 1 to 6 and the refrigerating machine oil composition disclosed in claims 7 to 12 contain no common essential ingredients. Consequently, these compositions are not considered to be a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept. (Although ingredient (a) in claims 7 to 12 corresponds to ingredient (b) in claims 1 to 6, ingredient (a) in claims 7 to 12 is not an essential ingredient but mere one of ingredients among which one is to be selected.)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐

No protest accompanied the payment of additional search fees.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C10M137/02, C10M129/76, C10M133/04, C10M145/36, C10M129/26, C10M133/16//
C10N10:02, C10N10:04, C10N30:06, C10N40:30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C10M137/02, C10M129/76, C10M133/04, C10M145/36, C10M129/26, C10M133/16
C10N10:02, C10N10:04, C10N30:06, C10N40:30,
C09K5/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	EP, 785247, A1 (出光興産株式会社), 23. 7月. 1 997 (23. 07. 97), 特許請求の範囲&WO, 96/11 246, A1&US, 5997761, A&US, 585826 6, A	7-13 1-6
X Y	EP, 557104, A1 (日本石油株式会社), 25. 8月. 1 993 (25. 08. 93), 特許請求の範囲&US, 54645 50, A&JP, 5-230487, A	7-13 1-6

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.06.00

国際調査報告の発送日

27.06.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 千弥子



4V 9356

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 9-25492, A (花王株式会社), 28. 1月. 1997 (28. 01. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	7-13 1-6
X	WO, 96/07721, A1 (ワイトコ・コーポレーション), 14. 3月. 1996 (14. 03. 96), 特許請求の範囲&EP, 781316, A1&US, 5792383, A&JP, 10-505623, A	7-13
X	WO, 92/01030, A1 (ヘンケル・コーポレイション), 23. 1月. 1992 (23. 01. 92), 特許請求の範囲, 第10頁&EP, 557279, A1&EP, 708173, A1&EP, 711820, A2&US, 5021179, A&JP, 6-500577, A	7-13
X	EP, 507158, A1 (出光興産株式会社), 7. 10月. 1992 (07. 10. 92), 特許請求の範囲&US, 5310492, A&JP, 4-300996, A	7-13
Y	EP, 461262, A1 (出光興産株式会社), 18. 12月. 1991 (18. 12. 91), 特許請求の範囲&WO, 91/9097, A1&US, 5403503, A	1-6
A	J P, 60-173097, A (出光興産株式会社), 6. 9月. 1985 (06. 09. 85), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1～6に記載された冷凍機油組成物と、請求の範囲7～12に記載された冷凍機油組成物は、互いに共通する成分を必須成分として含有するものではなく、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であるとは認められない。(請求の範囲7～12の成分(a)は、請求の範囲1～6の成分(b)に相当するものの、請求の範囲7～12において、成分(a)は必須の成分ではなく、択一的に記載された成分の一つにすぎない)

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

